

**LYOCELL FIBERS, AND COMPOSITIONS FOR MAKING THE SAME****Publication number:** DE69913117T**Publication date:** 2004-08-26**Inventor:** LUO MENGKUI (US); ROSCELLI A (US); NEOGI N (US); SEALEY E (US); JEWELL A (US)**Applicant:** WEYERHAEUSER CO (US)**Classification:**






**- international:** C08J5/18; D01D5/098; D01D5/18; D01F2/00; D04H3/00; D04H3/16; D21C3/02; D21C9/00; D21C9/10; D21H11/04; C08J5/18; D01D5/00; D01D5/08; D01F2/00; D04H3/00; D04H3/16; D21C3/00; D21C9/00; D21C9/10; D21H11/00; (IPC1-7): D01F2/00; C08J5/18; D01D5/098; D01D5/18; D21C9/00

**- European:** D01D5/098; D01D5/18; D01F2/00; D21C3/02; D21C9/00B2B; D21C9/10

**Application number:** DE19996013117T 19990303

**Priority number(s):** US19980039737 19980316; US19980185423 19981103; US19990256197 19990224; WO1999US04729 19990303

**Also published as:**

 WO9947733 (A1)  
 EP1068376 (A1)  
 EP1068376 (A0)  
 CA2323437 (A1)  
 EP1068376 (B1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for DE69913117T

Abstract of corresponding document: **WO9947733**

The present invention provides compositions, useful for making lyocell fibers, having a high hemicellulose content, a low lignin content and including cellulose that has a low average degree of polymerization (D.P.). Further, the present invention provides processes for making compositions, useful for making lyocell fibers, having a high hemicellulose content, a low lignin content and including cellulose that has a low average degree of polymerization. The present invention also provides lyocell fibers containing a high proportion of hemicellulose. Further, the lyocell fibers of the present invention have enhanced dye-binding properties and a reduced tendency to fibrillate.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 13 117 T2 2004.08.26

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 068 376 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 13 117.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/04729

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 909 807.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/047733

(86) PCT-Anmeldetag: 03.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 23.09.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 17.01.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 26.11.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 26.08.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: D01F 2/00

C08J 5/18, D21C 9/00, D01D 5/098,

D01D 5/12

(30) Unionspriorität:

39737 16.03.1998 US

185423 03.11.1998 US

256197 24.02.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, DE, ES, FI, FR, GB, IT, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Weyerhaeuser Co., Federal Way, Wash., US

(72) Erfinder:

LUO, Mengkui, Tacoma, US; ROSCELLI, A.,

Vincent, Edgewood, US; NEOGI, N., Amar, Seattle,

US; SEALEY, E., James, Federal Way, US;

JEWELL, A., Richard, Bellevue, US

(74) Vertreter:

Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593

Düsseldorf

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON LYOCCELLFASERN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die geeignet sind zur Herstellung von Lyocell-Fasern, Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, die geeignet sind zur Herstellung von Lyocell-Fasern, und Lyocell-Fasern, die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt wurden. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf Zusammensetzungen mit einem großen Hemicellulosegehalt, einem niedrigen Ligningehalt, einer niedrigen Kupferzahl, die Cellulose mit einem niedrigen durchschnittlichen Polymerisationsgrad enthalten.

**Hintergrund der Erfindung**

[0002] Cellulose ist ein Polymeres von D-Glukose und ist eine Strukturkomponente von pflanzlichen Zellwänden. Cellulose liegt besonders reichlich in Baumstämmen vor, aus denen sie extrahiert, in Pulpe bzw. Zellstoff umgewandelt und anschließend zur Herstellung von zahlreichen Produkten verwertet wird. Rayon ist der Name einer faserartigen Form von regenerierter Cellulose, die verbreitet in der Textilindustrie zur Herstellung von Bekleidung verwendet wird. Während über eines Jahrhunderts wurden Rayonfasern durch das Viskose- und Cuprammonium-Verfahren hergestellt. Das letztere Verfahren wurde zuerst 1890 patentiert und das Viskose-Verfahren zwei Jahre später. Bei dem Viskose-Verfahren wird Cellulose zuerst in eine Lösung von kaustischer Soda von merzisiertender Stärke eingeweicht, um eine Alkalicellulose zu bilden. Diese wird mit Kohlenstoffdisulfid unter Bildung von Cellulosexanthat umgesetzt, das dann in verdünnter kaustischer Sodallösung aufgelöst wird. Nach dem Filtrieren und Entlüften wird die Xanthatlösung aus in ein Regenerierungsbad aus Schwefelsäure, Natriumsulfat, Zinksulfat und Glukose getauchten Spinnrüden unter Bildung von kontinuierlichen Fasern extrudiert. Das sogenannte viskose Rayon wird gegenwärtig in Textilien verwendet und wurde früher verbreitet zur Verstärkung von Kautschukartikeln, wie Reifen und Treibriemen, verwendet.

[0003] Cellulose ist auch in einer Lösung von ammoniakalischem Kupferoxid löslich. Diese Eigenschaft bildet die Grundlage für die Herstellung von Cuprammonium-Rayon. Die Celluloselösung wird durch in eine Lösung von 5% kaustischer Soda oder verdünnter Schwefelsäure getauchten Spinnrüden unter Bildung von Fasern gepresst, die anschließend entkupert und gewaschen werden. Cuprammonium-Rayon ist in Fasern von sehr geringen Denier-Zahlen erhältlich und wird fast ausschließlich in Textilien eingesetzt.

[0004] Die vorstehenden Verfahren zur Herstellung von Rayon erfordern beide, dass die Cellulose chemisch derivatisiert oder komplex gebunden wird, um sie löslich und damit geeignet zum Spinnen zu Fasern zu machen. Bei dem Viskose-Verfahren wird die Cellulose derivatisiert, während beim Cuprammonium-Rayon-Verfahren die Cellulose komplex gebunden wird. Bei jedem Verfahren muss die derivatisierte oder komplex gebundene Cellulose regeneriert werden und die Reagenzien, die zur Auflösung verwendet wurden, müssen entfernt werden. Die Derivatbildungs- und Regenerationsstufen bei der Herstellung von Rayon tragen beträchtlich zu den Kosten dieser Form der Cellulosefaser bei. Dem entsprechend wurden in den letzten Jahren Versuche unternommen, Lösungsmittel zu finden, die geeignet sind, nicht-derivatisierte Cellulose aufzulösen unter Bildung einer Mutterlauge von nicht-derivatisierter Cellulose, aus der Fasern gesponnen werden können.

[0005] Eine Klasse organischer Lösungsmittel, die zum Auflösen von Cellulose geeignet sind, sind Amin-N-oxide, insbesondere die tertiären Amin-N-oxide. Beispielsweise beschreibt Graenacher im US-Patent Nr. 2 179 181 eine Gruppe von Aminoxidmaterialien, die als Lösungsmittel geeignet sind. Johnson beschreibt im US-Patent Nr. 3 447 939 die Verwendung von wasserfreiem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) und anderen Amin-N-oxiden als Lösungsmittel für Cellulose und viele andere natürliche und synthetische Polymere. Franks et al. befassen sich in den US-Patenten Nr. 4 145 532 und 4 196 282 mit den Schwierigkeiten des Auflörens von Cellulose in Aminoxid-Lösungsmitteln und der Erzielung von höheren Cellulosekonzentrationen.

[0006] Lyocell ist eine akzeptierte generische Bezeichnung für eine Faser, die aus Cellulose besteht, die ausgefällt wurde aus einer organischen Lösung, in der keine Substitution von Hydroxylgruppen erfolgt und keine chemischen Zwischenprodukte gebildet werden. Einige Hersteller erzeugen gegenwärtig Lyocell-Fasern, hauptsächlich für die Verwendung in der Textilindustrie. Beispielsweise stellt Acoridis, Ltd. gegenwärtig Lyocell-Fasern her und verkauft sie unter der Bezeichnung Tencel<sup>®</sup>-Fasern.

[0007] Gegenwärtig verfügbare Lyocell-Fasern leiden an einem oder mehreren Nachteilen. Ein Nachteil einiger Lyocell-Fasern, die gegenwärtig hergestellt werden, ist eine Funktion ihrer Geometrie, die dazu neigt, ziemlich gleichmäßig zu sein, im Allgemeinen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt und mangelnder Kräuselung nach dem Verspinnen. Darüber hinaus haben zahlreiche gegenwärtige Lyocell-Fasern eine relativ hohe Glätte und glänzende Oberflächen. Diese machen derartige Fasern weniger als ideal als Stapelfasern in gewebten Gegenständen, da es schwierig ist, sie gleichmäßig beim Kardieren zu trennen und eine ungleichmäßige Vermischung und ein ungleichmäßiges Garn erzielt werden kann.

[0008] Darüber hinaus ergeben Fasern mit einem kontinuierlich gleichmäßigen Querschnitt und einer glän-

zenden Oberfläche Garne, die dazu neigen, ein unnatürliches "plastisches" Aussehen zu haben. Um die Probleme mit geraden Fasern zu lösen, werden künstlich hergestellte Stapelfasern fast immer in einem Sekundärverfahren gekräuselt, bevor sie auf Länge geschnitten werden. Beispiele für das Kräuseln sind in den US-Patenten Nr. 5 591 388 oder 5 601 765 von Sellars et al. enthalten, wo ein Faserstrang in einer Stuffer-Box komprimiert und mit trockenem Dampf erwärmt wird. Das Einbeziehen einer Kräuselungsstufe vergrößert die Herstellungskosten von Lyocell-Fasern.

[0009] Ein weiteres bekanntes Problem von Lyocell-Fasern des Standes der Technik ist die Fibrillenbildung der Fasern unter Bedingungen des Nassabriebs, wie er beim Waschen auftreten kann. Die Fibrillenbildung wird definiert als Aufspalten des Oberflächenanteils einer einzelnen Faser in kleinere Mikrofasern oder Fibrillen. Das Aufspalten resultiert aus einem Nassabrieb, der durch Reiben der Faser gegen Fasern oder durch Reiben von Fasern gegen harte Oberfläche bewirkt wird. Je nach den Abriebsbedingungen bleiben die meisten oder zahlreiche der Mikrofasern oder Fibrillen an einem Ende an die Mutterfaser gebunden. Die Mikrofasern oder Fibrillen sind so fein, dass sie fast durchsichtig werden, was zu einem weißen, Frost-artigen Aussehen des fertiggestellten Stoffes führt. In Fällen extremerer Fibrillenbildung verknäueln sich die Mikrofasern oder Fibrillen, was das Aussehen und Anfühlen eines Pillings ergibt, d. h. einer Verknäuelung von Fasern zu kleinen, relativ dichten Kügelchen.

[0010] Es wird angenommen, dass die Fibrillenbildung von Lyocell-Fasern durch den hohen Grad der molekularen Orientierung und die anscheinend schlechte laterale Kohäsion der Mikrofasern oder Fibrillen innerhalb der Fasern bewirkt wird. Es besteht zahlreiche technische und Patent-Literatur, die das Problem diskutiert und Lösungen vorschlägt. Beispiele sind Veröffentlichungen von Mortimer, S. A. und A. A. Peguy, *Journal of Applied Polymer Science*, 60: 305-316 (1996) und Nicholai, J., A. Nechwatal und K. P. Mieck, *Textile Research Journal* 66(9): 575-580 (1996). Die erstgenannten Autoren versuchen das Problem zu lösen durch Modifizieren der Temperatur, relative Feuchtigkeit, Spaltlänge und Verweilzeit in der Luft-Spaltzone zwischen dem Extrudieren und Auflösen. Nicholai et al. schlagen eine Vernetzung der Faser vor, stellen aber fest, dass "gegenwärtig die Durchführung (der verschiedenen Vorschläge) nicht wahrscheinlich erscheint". Beispiele für verwandte US-Patente umfassen die von Taylor, 5 403 530, 5 520 869, 5 580 354 und 5 580 356; Urban, 5 562 739; und Weigel et al., 5 618 483. Diese Patente betreffen ihrerseits die Behandlung der Fasern mit reaktiven Materialien, um eine Oberflächenmodifikation oder Vernetzung einzuleiten. Die enzymatische Behandlung von Garnen oder Stoffen ist gegenwärtig der bevorzugte Weg, die durch die Fibrillenbildung bewirkten Probleme zu verringern; jedoch haben alle vorstehend genannten Behandlungen Nachteile, einschließlich der erhöhten Produktionskosten.

[0011] Zusätzlich wird angenommen, dass gegenwärtig verfügbare Lyocell-Fasern aus Holzzellstoffen hoher Qualität hergestellt werden, die intensiv verarbeitet wurden, um Nicht-Cellulosekomponenten, insbesondere Hemicellulose, zu entfernen. Diese intensiv verarbeiteten Zellstoffe werden als Zellstoffe vom Auflösungsgrad oder hohem alpha (oder hohem  $\alpha$ ) bezeichnet, wobei der Ausdruck alpha (oder  $\alpha$ ) den Prozentsatz an Cellulose bezeichnet. So enthält ein intensiver alpha-Zellstoff einen hohen Prozentsatz an Cellulose und dem entsprechend einen niedrigen Prozentsatz an anderen Komponenten, insbesondere Hemicellulose. Die zur Erzeugung eines hohen alpha-Zellstoffs erforderliche Verarbeitung trägt stark zu den Kosten von Lyocell-Fasern und daraus hergestellten Produkten bei.

[0012] Beispielsweise wird beim Kraft-Verfahren ein Gemisch von Natriumsulfid und Natriumhydroxid zur Pulpenbildung des Holzes verwendet. Da konventionelle Kraft-Verfahren verbleibende Hemicellulose gegen weiteren alkalischen Angriff stabilisieren, ist es nicht möglich, eine brauchbare Qualität von gelösten Zellstoffen zu erhalten, d. h. hohen alpha-Zellstoffen, durch anschließende Behandlung in der Bleichanlage. Um Zellstoffe vom Auflösungstyp durch das Kraft-Verfahren herzustellen, ist es notwendig, den Chips eine saure Vorbehandlung vor der alkalischen Pulpenbildungsstufe zu geben. Eine beträchtliche Materialmenge in der Größenordnung von 10% der ursprünglichen Holzsubstanz wird durch diese Vorbehandlung in saurer Phase gelöst. Unter den Prehydrolysebedingungen wird die Cellulose sehr resistent gegen Angriffe, aber die verbleibende Hemicellulose wird auf eine sehr viel geringere Kettenlänge abgebaut und kann daher bis zu einem großen Ausmaß beim anschließenden Kraft-Kochen durch zahlreiche Hemicellulose-Hydrolyse-Reaktionen oder durch Auflösen entfernt werden. Eine primäre Delignifizierung erfolgt auch während des Kraft-Kochens.

[0013] Die Prehydrolysestufe bezieht normalerweise die Behandlung von Holz bei erhöhter Temperatur (150-180°C) mit verdünnter Mineralsäure (Schwefelsäure oder wässriges Schwefeldioxid) oder mit Wasser allein ein, was Zeiten von bis zu 2 Stunden bei der niedrigeren Temperatur erfordert. Im letzteren Falle verringert freigesetzte Essigsäure aus bestimmten der natürlich auftretenden Polysaccharide (vorwiegend den Mannanen in Weichhölzern und dem Xylan in Harthölzern) den pH-Wert auf einen Bereich von 3 bis 4.

[0014] Die Prehydrolyse kann zwar in einem kontinuierlichen Kocher durchgeführt werden, typischerweise wird die Prehydrolyse jedoch in einem ansatzweisen Kocher durchgeführt. Da die Pulpenmühlen größer werden und der Bedarf nach Zellstoff vom Auflösungsgrad ansteigt, werden mehrere ansatzweise Kocher benötigt, um vorhydrolysiertes Holz zu ergeben. Die Kapitalkosten für die Installation derartiger Kocher und die Kosten für den Betrieb tragen dann zu den Kosten der Zellstoffe vom Auflösungsgrad bei. Darüber hinaus führt die

Prehydrolyse zu einer Entfernung von großen Mengen an Holzmaterial und so ergeben Pulpenverfahren unter Einbeziehung einer Prehydrolysestufe niedrige Ausbeuten.

[0015] Darüber hinaus ist eine relativ niedrige Kupferzahl eine angestrebte Eigenschaft eines Zellstoffs, der zur Herstellung von Lyocell-Fasern verwendet werden soll, da im Allgemeinen angenommen wird, dass eine hohe Kupferzahl zu einem Abbau der Cellulose während und nach dem Auflösen in einem Aminoxid-Lösungsmittel führt. Die Kupferzahl ist ein empirischer Test, der verwendet wird, um den Reduktionswert von Cellulose zu messen. Darüber hinaus ist ein niedriger Gehalt an Übergangsmetall eine wünschenswerte Eigenschaft eines Zellstoffs, der zur Herstellung von Lyocell-Fasern verwendet werden soll, beispielsweise beschleunigen Übergangsmetalle den Abbau von Cellulose und NMMO beim Lyocell-Verfahren.

[0016] Es besteht somit ein Bedürfnis nach relativ kostengünstigen niedrigen alpha-Pulpen, die verwendet werden können, um Lyocell-Fasern herzustellen, nach einem Verfahren zur Herstellung der genannten niedrigen alpha-Pulpen und nach Lyocell-Fasern aus den vorstehend niedrigen alpha-Pulpen. Vorzugsweise haben die gewünschten niedrigen alpha-Pulpen eine niedrige Kupferzahl, einen niedrigen Ligningehalt und einen niedrigen Gehalt an Übergangsmetall. Vorzugsweise soll es möglich sein, die vorstehenden niedrigen alpha-Pulpen zur Herstellung von Lyocell-Fasern zu verwenden, die eine verringerte Neigung zur Fibrillenbildung haben und ein natürlicheres Aussehen aufweisen als die gegenwärtig erhältlichen Lyocell-Fasern.

#### Zusammenfassende Darstellung der Erfindung

[0017] Die hier verwendeten Ausdrücke "erfindungsgemäße Zusammensetzungen)", "zur Herstellung von Lyocell-Fasern geeignete Zusammensetzung(en)" oder "behandelter Zellstoff bzw. behandelte Pulpe" oder "behandelter Kraft-Zellstoff bzw. behandelte Kraft-Pulpe" beziehen sich auf einen Zellstoff bzw. eine Pulpe, der bzw. die Cellulose und Hemicellulose enthält und behandelt wurde, um den durchschnittlichen Polymerisationsgrad (D.P.) der Cellulose zu verringern, ohne im Wesentlichen den Hemicellulosegehalt der Pulpe zu verringern. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen vorzugsweise zusätzliche Eigenschaften, wie hier beschrieben, auf.

[0018] Dem entsprechend werden erfindungsgemäße Zusammensetzungen bereitgestellt, die geeignet sind zur Herstellung von Lyocell-Fasern oder anderen geformten Gegenständen, wie Folien, mit einem hohen Hemicellulosegehalt, einem niedrigen Ligningehalt, die Cellulose beinhalten, die einen niedrigen D.P. haben. Vorzugsweise leiten sich die Cellulose und Hemicellulose von Holz, insbesondere von Weichholz, ab. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine niedrige Kupferzahl, einen niedrigen Gehalt an Übergangsmetall und einen geringen Feinstoffgehalt und einen hohen Freiheitsgrad. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können in einer Form vorliegen, die geeignet zur Lagerung und zum Transport ist, wie eine Folie, Rolle oder ein Ballen. Die Zusammensetzungen der Erfindung können mit anderen Komponenten oder Zusätzen vermischt sein unter Bildung von Zellstoff, der zur Herstellung von geformten Lyocell-Körpern, wie Fasern oder Folien, geeignet ist. Darüber hinaus werden erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen bereitgestellt, die zur Herstellung von Lyocell-Fasern mit einem hohen Hemicellulosegehalt, einem niedrigen Ligningehalt und einer Cellulose, die einen niedrigen durchschnittlichen D.P. hat, geeignet sind. Die Erfindung stellt auch Lyocell-Fasern bereit, die Cellulose mit einem niedrigen durchschnittlichen D.P., einem hohen Gehalt an Hemicellulose und einen niedrigen Ligningehalt aufweisen. Die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern besitzen vorzugsweise auch eine niedrige Kupferzahl und einen niedrigen Gehalt an Übergangsmetall. Gemäß einer Ausführungsform besitzen bevorzugte erfindungsgemäße Lyocell-Fasern eine nichtglänzende Oberfläche und eine natürliche Kräuselung, die ihnen das Aussehen natürlicher Fasern verleihen. Darüber hinaus haben die bevorzugten erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern erhöhte Farbstoff-bindende Eigenschaften und eine verringerte Tendenz zur Fibrillenbildung.

[0019] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können aus jeglicher geeigneten Quelle für Cellulose und Hemicellulose hergestellt werden, werden jedoch vorzugsweise aus einem chemischen Holz Zellstoff, bevorzugt aus einem Weichholz-Kraft-Zellstoff und besonders bevorzugt aus einem gebleichten Weichholz-Kraft-Zellstoff hergestellt, der behandelt wurde, um den durchschnittlichen D.P. der Cellulose zu verringern, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose, vorzugsweise von 7 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% Hemicellulose, bevorzugt von 7 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% Hemicellulose, besonders bevorzugt von etwa 10 Gew.-% bis etwa 17 Gew.-% Hemicellulose, und Cellulose mit einem durchschnittlichen D.P. von etwa 200 bis etwa 1100, vorzugsweise von etwa 300 bis etwa 1100, und besonders bevorzugt von etwa 400 bis etwa 700. Eine gegenwärtig bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung hat einen Hemicellulosegehalt von etwa 10 Gew.-% bis etwa 17 Gew.-%, und enthält Cellulose mit einem durchschnittlichen D.P. von etwa 400 bis etwa 700. Der Hemicellulosegehalt wird gemessen durch einen geeigneten Weyerhaeuser-Zuckergehalt-Assay. Darüber hinaus haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine kappa-Zahl von weniger als 2, vorzugsweise weniger als 1. Am bevorzugtesten enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kein feststellbares Lignin. Der Ligningehalt wird nach dem TAPPI-Test T236om85 gemessen.

[0020] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben vorzugsweise eine unimodale Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte, worin die einzelnen D.P.-Werte etwa normal um einen einzigen modalen D.P.-Wert verteilt sind, d. h. der modale D.P.-Wert ist der Wert, der am häufigsten innerhalb der Verteilung erscheint. Die Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte kann jedoch multimodal sein, d. h. eine Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte, die verschiedene relative Maxima aufweist. Ein multimodaler, behandelter Zellstoff gemäß der Erfindung kann beispielsweise gebildet werden durch Vermischen von zwei oder mehreren unimodal behandelten Zellstoffen gemäß der Erfindung, die jeweils einen unterschiedlich modalen D.P.-Wert aufweisen. Die Verteilung der D.P.-Werte der Cellulose wird bestimmt durch geeignete Assays, entwickelt durch das Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen verringerten Feinstoffgehalt, einen Freiheitsgrad, der mit nicht-behandeltem Zellstoff vergleichbar ist, und einen Längen-Gewichts-Prozentsatz an Fasern mit einer Länge von 0,2 mm von weniger als etwa 4%.

[0021] Außerdem haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise eine Kupferzahl von weniger als etwa 2,0, bevorzugter von weniger als etwa 1,1, am bevorzugtesten von weniger als etwa 0,7, gemessen nach der Weyerhaeuser-Testmethode PPD3. Außerdem haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise einen Carbonylgehalt von weniger als etwa 120 µm/g, und einen Carboxylgehalt von weniger als etwa 120 µm/g. Der Carboxyl- und Carbonylgruppengehalt wird mittels geeigneter Assays vom Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland, gemessen.

[0022] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben vorzugsweise auch einen niedrigen Gehalt an Übergangsmetall. Bevorzugt ist der Gehalt an Übergangsmetall der Zusammensetzung der Erfindung weniger als 20 ppm, bevorzugter weniger als 5 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test Nr. AM5-PULP-1/6010. Der Ausdruck "gesamter Übergangsmetallgehalt" bezieht sich auf die kombinierten Mengen, gemessen in Einheiten von Teilen pro Million (ppm) an Nickel, Chrom, Mangan, Eisen und Kupfer. Vorzugsweise ist der Eisengehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geringer als 4 ppm, bevorzugter weniger als 2 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test AM5-PULP-1/6010, und der Kupfergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt vorzugsweise bei weniger als 1,0 ppm, besonders bevorzugt bei weniger als 0,5 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test AM5-PULP-1/6010.

[0023] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind leicht in Aminoxiden einschließlich tertiären Aminoxiden, wie NMMO, löslich. Andere bevorzugte Lösungsmittel, die mit NMMO oder anderen tertiären Aminolösungsmitteln vermischt werden können, umfassen Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAC), Dimethylformamid (DMF) und Caprolactamderivate. Vorzugsweise lösen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen voll in NMMO in weniger als etwa 70 Minuten, vorzugsweise weniger als etwa 20 Minuten, unter Verwendung der hier im Beispiel 6 beschriebenen Auflösungsverfahrensweise. Der Ausdruck "voll lösen", der in diesem Zusammenhang verwendet wird, bedeutet, dass im Wesentlichen keine ungelösten Teilchen sichtbar sind, wenn eine Mutterlauge, gebildet durch Auflösen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in NMMO, unter einem Lichtmikroskop bei einer Vergrößerung von 40X bis 70X betrachtet wird.

[0024] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in einer Form, wie einer Folie, einer Rolle oder einem Ballen, vorliegen, die geeignet ist für eine zweckmäßige und wirtschaftliche Lagerung und/oder Transportierung. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat eine Folie einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung einen Mullen Burst-Index von weniger als etwa 2,0 kN/g (Kilo-Newton pro Gramm), besonders bevorzugt von weniger als etwa 1,5 kN/g, am bevorzugtesten von weniger als etwa 1,2 kN/g. Der Mullen Burst-Index wird bestimmt unter Verwendung des TAPPI-Tests Nr. T-220. Darüber hinaus hat gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Folie aus einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung einen Reißindex (Tear-Index) von weniger als 14 mNm<sup>2</sup>/g, bevorzugter von weniger als 8 mNm<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von weniger als 4 mNm<sup>2</sup>/g. Der Tear-Index wird bestimmt unter Verwendung des TAPPI-Tests Nr. T-220.

[0025] Eine erste bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäß behandelten Zellstoffs ist ein behandelter Zellstoff, der mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose enthält, eine Kupferzahl von weniger als etwa 2,0 aufweist und Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 200 bis etwa 1100 enthält.

[0026] Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäß behandelten Zellstoff um einen behandelten Kraft-Zellstoff, der mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose, eine kappa-Zahl von weniger als zwei und Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 200 bis etwa 1100 enthält, wobei die einzelnen D.P.-Werte der Cellulose unimodal verteilt sind.

[0027] Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß behandelten Zellstoffs handelt es sich um einen behandelten Kraft-Zellstoff, der mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose, Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 200 bis etwa 1100, einer kappa-Zahl von weniger als zwei und einer Kupferzahl von weniger als 0,7 enthält.

[0028] Eine vierte bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft einen behandelten Kraft-Zellstoff, der mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose, Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 200 bis etwa 1100, einer kappa-Zahl von weniger als zwei und einem Eisengehalt von weniger als 4 ppm und

einem Kupfergehalt von weniger als 1,0 ppm enthält.

[0029] Eine fünfte bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäß behandelten Zellstoffs ist ein behandelter Kraft-Zellstoff, der mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose, Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von weniger als 1100 und einen Ligningehalt von etwa 0,1 Gew.-% aufweist.

[0030] Gemäß einem weiteren Merkmal werden durch die Erfindung Lyocell-Fasern bereitgestellt, die mindestens etwa 5 Gew.-% Hemicellulose, vorzugsweise von etwa 5 Gew.-% bis etwa 27 Gew.-% Hemicellulose, bevorzugt von etwa 5 Gew.-% bis etwa 18 Gew.-% Hemicellulose, am bevorzugtesten von etwa 10 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% Hemicellulose, und Cellulose mit einem durchschnittlichen D.P. von etwa 200 bis etwa 1100, bevorzugt von etwa 300 bis etwa 1100, am bevorzugtesten von etwa 400 bis etwa 700, enthalten. Darüber hinaus haben die bevorzugten erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern eine unimodale Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte, obwohl Lyocell-Fasern gemäß der Erfindung auch eine multimodale Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte aufweisen können, d. h. eine Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte, die mehrere relative Maxima aufweist. Die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern mit einer multimodalen Verteilung der Cellulose-D.P.-Werte können beispielsweise hergestellt werden aus einem Gemisch von zwei oder mehreren unimodalen, behandelten Zellstoffen gemäß der Erfindung, die jeweils einen unterschiedlichen modalen D.P.-Wert aufweisen.

[0031] Bevorzugte erfindungsgemäße Lyocell-Fasern haben eine Kupferzahl von weniger als etwa 2,0, bevorzugt von weniger als etwa 1,1, am bevorzugtesten von weniger als etwa 0,7, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test Nr. PPD3. Darüber hinaus haben bevorzugte erfindungsgemäße Lyocell-Fasern einen Carboxylgehalt von weniger als etwa 120  $\mu\text{mol/g}$ , und einen Carboxylgehalt von weniger als etwa 120  $\mu\text{mol/g}$ . Der Gehalt an Carboxyl- und Carbonylgruppen wird gemessen mittels geeigneter Assays des Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland. Zusätzlich haben bevorzugte Lyocell-Fasern gemäß der Erfindung einen Gesamt-Übergangsmetallgehalt von weniger als etwa 20 ppm, bevorzugt weniger als etwa 5 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test Nr. AM5-PULP-1/6010. Der Begriff "Gesamtgehalt an Übergangsmetall" bezeichnet die kombinierte Menge, ausgedrückt in Einheiten von Teilen pro Million (ppm) an Nickel, Chrom, Mangan, Eisen und Kupfer. Vorzugsweise liegt der Eisengehalt der erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern bei weniger als etwa 4 ppm, bevorzugt bei weniger als etwa 2 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test AM5-PULP-1/6010, und der Kupfergehalt der Lyocell-Fasern der Erfindung liegt vorzugsweise bei weniger als etwa 1 ppm, bevorzugt bei weniger als etwa 0,5 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test AM5-PULP-1/6010. Die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern haben eine kappa-Zahl von weniger als 2,0, vorzugsweise von weniger als 1,0.

[0032] Gemäß bevorzugten Ausführungsformen haben die Lyocell-Fasern der Erfindung eine kieselige (pebbled) Oberfläche und ein nicht-glänzendes Aussehen. Bevorzugt ist die Reflexion eines nassgeformten Handbogens aus erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern geringer als etwa 8%, bevorzugt von weniger von 6%, gemessen nach der TAPPI-Testmethode T480-om-92.

[0033] Darüber hinaus haben erfindungsgemäße Lyocell-Fasern eine natürliche Kräuselung mit unregelmäßiger Amplitude und einer Periode, die den Fasern ein natürliches Aussehen verleiht. Vorzugsweise ist die Kräuselungsamplitude größer als etwa ein Faserdurchmesser und die Kräuselungsperiode ist größer als etwa fünf Faserdurchmesser. Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern weisen auch eine günstige Kapazität für Farbstoffe und eine Resistenz gegen Fibrillenbildung auf. Darüber hinaus weisen bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern auch eine gute Dehnung auf. Vorzugsweise haben erfindungsgemäße Lyocell-Fasern eine Dehnung von etwa 8% bis etwa 17%, bevorzugt von etwa 13% bis etwa 15%. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern eine Nass-Dehnung von etwa 13% bis etwa 18%. Die Dehnung wird gemessen mittels geeigneter Assays des Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland.

[0034] Eine gegenwärtig bevorzugte Lyocell-Faser der Erfindung enthält Cellulose aus behandeltem Kraft-Zellstoff mit mindestens 5 Gew.-% Hemicellulose, Cellulose mit einem durchschnittlichen D.P. von 200 bis 1100 und einer kappa-Zahl von weniger als zwei.

[0035] Gemäß einem weiteren Merkmal werden durch die Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bereitgestellt, die ihrerseits zu Lyocell-Formkörpern, wie Fasern oder Folien, geformt werden können. Gemäß einer ersten Ausführungsform wird durch die Erfindung ein Verfahren bereitgestellt, das den Kontakt eines Zellstoffs, der Cellulose und Hemicellulose enthält, mit einer Menge eines Reagens umfasst, die ausreicht, um den durchschnittlichen D.P. der Cellulose innerhalb des Bereichs von etwa 200 bis etwa 1100, vorzugsweise innerhalb des Bereichs von etwa 300 bis etwa 1100, bevorzugt innerhalb des Bereichs von etwa 400 bis etwa 700, zu verringern, ohne den Gehalt an Hemicellulose wesentlich zu verringern. Diese Behandlung zur Verringerung des D.P. erfolgt nach dem Pulpenverfahren und vor, während oder nach dem Bleichverfahren, wenn eine Bleichstufe verwendet wird. Das Reagens ist vorzugsweise mindestens eines aus der Gruppe von Säure, Dampf, alkalischem Chlordioxid, der Kombination von mindestens einem Übergangsmetall und einer Persäure, vorzugsweise Peressigsäure, und der Kombination von Eisen(II)-sulfat und Wasserstoffperoxid. Vorzugsweise wird die Kupferzahl des behandelten Zellstoffs auf Werte von weniger als etwa 2,0, bevorzugt von weniger als etwa 1,1, und am bevorzugtesten von weniger als etwa 0,7 verrin-

gert. Die Kupferzahl wird nach dem Weyerhaeuser-Test PPD3 bestimmt.

[0036] Gegenwärtig ist die bevorzugteste Säure Schwefelsäure. Die Säure, oder eine Kombination von Säuren, wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1% Gew./Gew. bis etwa 10% Gew./Gew. in einer wässrigen Lösung verwendet und der Zellstoff wird mit der Säure während eines Zeitraums von etwa 2 Minuten bis etwa 5 Stunden bei einer Temperatur von etwa 20°C bis etwa 180°C in Kontakt gehalten.

[0037] Wenn es sich bei dem Reagens um Dampf handelt, wird der Dampf vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 120°C bis etwa 260°C, einem Druck von etwa 150 psi bis etwa 750 psi verwendet und der Zellstoff wird dem Dampf während eines Zeitraums von etwa 0,5 Minuten bis etwa 10 Minuten ausgesetzt. Vorzugsweise enthält der Dampf mindestens eine Säure. Vorzugsweise enthält der Dampf eine Säuremenge, die ausreicht, den pH-Wert des Dampfs auf einen Wert innerhalb des Bereichs von etwa 1,0 bis etwa 4,5 zu verringern.

[0038] Wenn das Reagens eine Kombination von mindestens einem Übergangsmetall und Peressigsäure ist, so ist/sind das/die Übergangsmetalle in einer Konzentration von etwa 5 ppm bis etwa 50 ppm vorhanden, die Peressigsäure in einer Konzentration von etwa 5 mmol pro Liter bis etwa 200 mmol pro Liter vorhanden, und der Zellstoff wird mit der Kombination während eines Zeitraums von etwa 0,2 Stunden bis etwa 3 Stunden bei einer Temperatur von etwa 40°C bis etwa 100°C in Kontakt gehalten.

[0039] Wenn das Reagens eine Kombination von Eisen(II)-sulfat und Wasserstoffperoxid ist, ist das Eisen(II)-sulfat in einer Konzentration von etwa 0,1 M bis etwa 0,6 M vorhanden und das Wasserstoffperoxid ist in einer Konzentration von etwa 0,1% Vol./Vol. bis etwa 1,5 Vol./Vol. vorhanden, und der Zellstoff wird mit der Kombination während eines Zeitraums von etwa 10 Minuten bis etwa 1 Stunde bei einem pH-Wert von etwa 3,0 bis etwa 5,0 in Kontakt gehalten.

[0040] Vorzugsweise ist die Ausbeute der ersten Ausführungsform eines Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen größer als etwa 95%, bevorzugter größer als etwa 98%. Die Verfahrensausbeute ist das Trockengewicht des behandelten Zellstoffs, der durch das Verfahren hergestellt wird, dividiert durch das Trockengewicht des Ausgangsmaterials Zellstoff bzw. des Ausgangsmaterials Pulpe, wobei der resultierende Bruch mit Hundert multipliziert und als Prozentsatz ausgedrückt wird.

[0041] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Lyocell-Fasern, das folgende Stufen einbezieht: (a) den Kontakt eines Zellstoffs bzw. einer Pulpe enthaltend Cellulose und Hemicellulose mit einer Menge eines Reagens, die ausreicht, um den durchschnittlichen Polymerisationsgrad der Cellulose auf den Bereich von etwa 200 bis etwa 1100, vorzugsweise den Bereich von etwa 300 bis etwa 1100, zu verringern, ohne wesentlich den Hemicellulosegehalt zu verringern, und (b) die Bildung von Fasern aus dem gemäß Stufe (a) behandelten Zellstoff. Die Kupferzahl des behandelten Zellstoffs wird vorzugsweise auf einen Wert von weniger als 2,0 vor der Faserbildung verringert. Gemäß diesem erfindungsgemäßen Merkmal werden die Lyocell-Fasern bevorzugt durch ein Verfahren gebildet, das ausgewählt ist aus der Gruppe des Schmelzblasens, Zentrifugalspinnens, Spun-Bonding und Dry-jet/wet-Verfahrens.

#### Kurze Beschreibung der Figuren

[0042] Die vorstehenden Merkmale und zahlreiche der begleitenden Vorteile der Erfindung lassen sich leichter erkennen und sind besser verständlich unter Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung, wenn sie im Zusammenhang mit den beigefügten Figuren gesehen werden, worin:

[0043] Fig. 1 ein Blockdiagramm des gegenwärtig bevorzugten Verfahrens zur Umwandlung von Zellstoff bzw. Pulpe, bevorzugt Kraft-Zellstoff bzw. Kraft-Pulpe in eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, geeignet zur Herstellung von Lyocell-Formkörpern, ist;

[0044] Fig. 2 ein Blockdiagramm der Stufen des gegenwärtig bevorzugten Verfahrens zur Faserbildung aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist;

[0045] Fig. 3 eine teilweise aufgeschnittene perspektivische Darstellung einer zentrifugalen Spinnvorrichtung ist, die für die Erfindung geeignet ist;

[0046] Fig. 4 eine teilweise aufgeschnittene perspektivische Darstellung einer Schmelzblas-Vorrichtung, geeignet für die vorliegende Erfindung, ist;

[0047] Fig. 5 ein Querschnitt eines Extrusionskopfes ist, der vorzugsweise für die Schmelzblas-Vorrichtung der Fig. 4 verwendet wird;

[0048] Fig. 6 und 7 Scanning-Elektronenmikrografien von handelsüblichen Tencel<sup>®</sup>-Lyocell-Fasern bei 200X bzw. 10000X Vergrößerung sind;

[0049] Fig. 8 und 9 Scanning-Elektronenmikrografien bei 100X und 10000X Vergrößerung einer schmelzblasenen Lyocell-Faser sind, hergestellt aus einer Mutterlauge, die, wie im Beispiel 10 dargestellt, hergestellt wurde aus einem erfindungsgemäß behandelten Zellstoff;

[0050] Fig. 10 eine Grafik darstellt, die die Schmelzblasbedingungen zeigt, bei denen kontinuierlich geschosene freie Fasern hergestellt werden können;

[0051] Fig. 11 eine Scanning-Elektronenmikrografie bei 1000X von handelsüblichen Lenzing-Lyocell-Fasern, die eine durch den Nassabriebtest bewirkte Fibrillenbildung zeigen, ist;



- [0052] Fig. 12 eine Scanning-Elektronenmikrografie bei 1000 X von handelsüblichen Tencel<sup>®</sup>-Lyocell-Fasern ist, die eine Fibrillenbildung, gebildet durch den Nassabriebtest, zeigen;
- [0053] Fig. 13 und 14 Scanning-Elektronenmikrofonen bei 100X bzw. 1000X einer Lyocell-Faserprobe sind, die hergestellt wurde aus erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wie im Beispiel 10 beschrieben, und einem Nassabriebtest unterworfen wurden;
- [0054] Fig. 15 eine Zeichnung ist, welche die Herstellung eines selbstgebundenen Lyocell-Vlieses zeigt unter Verwendung eines Schmelzblas-Verfahrens (die Vorrichtung und das Verfahren, dargestellt in der Fig. 15, können auch zur Herstellung einzelner Fasern verwendet werden);
- [0055] Fig. 16 eine Zeichnung ist, welche die Herstellung von selbstgebundenem Lyocell-Vlies zeigt unter Verwendung eines zentrifugalen Spinnverfahrens (die Vorrichtung und das Verfahren der Fig. 16 können auch zur Herstellung einzelner Fasern verwendet werden); und
- [0056] Fig. 17 eine Zeichnung ist, welche die thermische Stabilität in Lösung von Säurebehandelten Zellstoff-fen gemäß der Erfindung mit entweder niedriger oder hoher Kupferzahl zeigt.

#### Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0057] Ausgangsmaterialien, die für die Durchführung der Erfindung geeignet sind, enthalten Cellulose und Hemicellulose. Beispiele für Ausgangsmaterialien, die für die Durchführung der Erfindung geeignet sind, umfassen, ohne eine Einschränkung darzustellen, Bäume und recycliertes Papier. Die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendeten Ausgangsmaterialien werden, von welcher Quelle sie auch stammen, zuerst in eine Pulpe bzw. einen Zellstoff umgewandelt. Das gegenwärtig bevorzugte Ausgangsmaterial für die Erfindung ist ein chemischer Holz Zellstoff, vorzugsweise ein Kraft-Holz Zellstoff, besonders bevorzugt ein gebleichter Kraft-Holz Zellstoff. Die Diskussion der folgenden bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf ein Ausgangsmaterial, das als Zellstoff bzw. Pulpe oder in Pulpe bzw. Zellstoff übergeführtes Holz bezeichnet wird, es versteht sich jedoch, dass der spezielle Bezug auf Holz als Quelle für den als Ausgangsmaterial verwendeten Zellstoff in der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung keine Beschränkung darstellen soll, sondern lediglich ein Beispiel für eine gegenwärtig bevorzugte Quelle für Hemicellulose und Cellulose darstellt.

[0058] Um zwischen dem Zellstoff, der als Ausgangsmaterial bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet ist (wie gebleichter Kraft-Holz Zellstoff) und den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (die hergestellt werden durch Behandlung des Ausgangsmaterials, um den durchschnittlichen D.P. der Ausgangs-Cellulose zu verringern, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern) zu unterscheiden, werden letztere als "erfindungsgemäße Zusammensetzung(en)" oder "Zusammensetzung(en), geeignet zur Herstellung von Lyocell-Fasern" oder als "behandelter Zellstoff" oder als "behandelter Kraft-Zellstoff" bezeichnet.

[0059] In der Holz-Zellstoffindustrie werden Bäume gewöhnlich als entweder Weichholz oder Harzhholz bezeichnet. Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung kann der als Ausgangsmaterial verwendete Zellstoff von Weichholzbäumen stammen, wie, ohne eine Beschränkung darzustellen: Tanne (vorzugsweise Douglas-Tanne und Balsam-Tanne), Kiefer (vorzugsweise Eastern white pine und Loblolly pine), Fichte (vorzugsweise White spruce), Lärche (vorzugsweise Eastern larch), Zeder und Hemlock-Tanne (vorzugsweise Eastern und Western hemlock). Beispiele für Harzhholz-Species, aus denen Zellstoff als Ausgangsmaterial für die vorliegende Erfindung geeignet ist, können, ohne eine Beschränkung darzustellen, sein: Akazie, Erle (vorzugsweise Red alder und European black alder), Espe (vorzugsweise Quacking aspen), Buche, Birke, Eiche (vorzugsweise White oak), Gummibäume (vorzugsweise Eukalyptus und Sweetgum), Pappel (vorzugsweise Balsam poplar, Eastern cottonwood, Black cottonwood und Yellow poplar), Gmelina und Ahorn (vorzugsweise Sugar maple, Red maple, Silver maple und Bigleaf maple).

[0060] Holz aus Weichholz- oder Harzhholz-Species enthält im Allgemeinen drei Hauptkomponenten: Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die Cellulose beträgt bis zu etwa 50% der Holzstruktur von Pflanzen und ist ein unverzweigtes Polymeres von D-Glukosemonomeren. Einzelne Cellulosepolymerketten assoziieren unter Bildung von dickeren Mikrofibrillen, die ihrerseits assoziieren unter Bildung von Fibrillen, die zu Bündeln angeordnet sind. Die Bündel bilden Fasern, die sichtbar als Komponenten der Pflanzenzellwand sind, wenn sie bei hoher Vergrößerung unter einem Lichtmikroskop betrachtet werden. Cellulose ist hochkristallin auf Grund von intensiver intramolekularer und intermolekularer Wasserstoffbindung.

[0061] Aus Ausdruck Hemicellulose betrifft eine heterogene Gruppe von Kohlenhydratpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht, die im Holz mit Cellulose assoziiert sind. Hemicellulosen sind amorphe, verzweigte Polymere im Gegensatz zu Cellulose, die ein lineares Polymeres ist. Die hauptsächlich einfachen Zucker, die kombiniert sind unter Bildung von Hemicellulosen sind: D-Glukose, D-Xylose, D-Mannose, L-Arabinose, D-Galactose, D-Glucuronsäure und D-Galacturonsäure.

[0062] Lignin ist ein komplexes aromatisches Polymeres und macht etwa 20% bis 40% des Holzes aus, worin es als ein amorphes Polymeres auftritt.

[0063] In der Zellstoffindustrie werden Unterschiede der Chemie der Hauptkomponenten von Holz ausgenutzt, um Cellulose zu reinigen. Beispielsweise bewirkt erhitztes Wasser in der Form von Dampf die Entfernung von Acetylgruppen aus Hemicellulose mit einer entsprechenden Verringerung des pH-Werts auf Grund der Bildung von Essigsäure. Die saure Hydrolyse der Kohlenhydratkomponenten von Holz führt dann zu einer geringeren Hydrolyse von Lignin. Hemicellulosen unterliegen insbesondere der sauren Hydrolyse und die meisten können durch eine einleitende Dampf-Prehydrolysestufe beim Kraft-Zellstoffverfahren, wie im "Hintergrund der Erfindung" beschrieben, oder durch ein saures Sulfit-Kochverfahren, zersetzt werden.

[0064] Bei der Reaktion von Holz mit alkalischen Lösungen werden alle Komponenten des Holzes unter stark alkalischen Bedingungen abgebaut. Bei der erhöhten Temperatur von 140 °C oder darüber, die typischerweise während des Kraft-Holz-Zellstoffverfahrens verwendet wird, werden Hemicellulosen und Lignin bevorzugt abgebaut durch verdünnte alkalische Lösungen. Außerdem können sämtliche Holzkomponenten durch Bleichmittel oxidiert werden, wie Chlor, Natriumhypochlorit und Wasserstoffperoxid.

[0065] Übliche Zellstoff- bzw. Pulpenverfahren, wie das Sulfitzellstoff- oder alkalische Zellstoffverfahren, können angewendet werden, um einen Holzzellstoff zu ergeben, der erfindungsgemäß behandelt wird, um eine Zusammensetzung bereitzustellen, die für die Herstellung von Lyocell-Fasern geeignet ist. Ein Beispiel für ein geeignetes alkalisches Zellstoffverfahren ist das Kraft-Verfahren, ohne eine saure Vorhydrolysestufe. Wenn Kraft-Zellstoffe als Ausgangsmaterial bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, unterliegen sie keiner sauren Prehydrolyse. Durch Vermeidung der sauren Vorbehandlungsstufe vor der alkalischen Zellstoffverarbeitung werden die Gesamtkosten der Erzeugung von Holzzellstoff verringert. Außerdem benutzt die gegenwärtige industrielle Praxis die ansatzweise Vorhydrolysebehandlung, wohingegen kontinuierliche Zellstoff-Herstellungssysteme zunehmend zur Herstellung von Zellstoff verwendet werden. Dem entsprechend können ansatzweise Hydrolysebehandlungen das Ausmaß der Zellstoffherstellung in einem andererseits kontinuierlichen Zellstoff-Herstellungssystem begrenzen.

[0066] Die Charakteristika von Holzzellstoff, der als Ausgangsmaterial bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet ist, umfassen einen Hemicellulosegehalt von mindestens 7 Gew.-%, vorzugsweise von 7% bis etwa 30 Gew.-%, bevorzugt von 7% bis etwa 25 Gew.-%, und am bevorzugtesten von etwa 9% bis etwa 20 Gew.-%; einen durchschnittlichen D.P. der Cellulose von etwa 600 bis etwa 1800; und einen Ligningehalt von 0% bis etwa 20%, bezogen auf das Gewicht. Der hier verwendete Ausdruck "Prozent (oder %)", bezogen auf das Gewicht" oder "Gewichtsprozent" oder grammatische Varianten davon, bezogen auf den Gehalt eines Zellstoffs an Hemicellulose oder Lignin, bedeutet den Gewichtsprozentsatz, bezogen auf das Trockengewicht des Zellstoffs.

[0067] Der Zellstoff kann einer Bleiche nach jeglichem üblichen Bleichverfahren unterworfen werden auf Verwendung von Bleichmitteln, die, ohne eine Beschränkung darzustellen, Chlor, Chlordioxid, Natriumhypochlorit, Persäuren und Wasserstoffperoxid umfassen.

[0068] Wie in der Fig. 1 gezeigt, wird bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung, wenn das Ausgangsmaterial, wie Weichholz, in Zellstoff, wie Kraft-Zellstoff, überführt ist, der Cellulose und Hemicellulose enthält, dieser einer Behandlung unterzogen, wodurch der durchschnittliche D.P. der Cellulose verringert wird, ohne dass der Hemicellulosegehalt beträchtlich verringert wird, unter Bildung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. In diesem Zusammenhang bedeutet der Ausdruck "ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern", dass der Hemicellulosegehalt nicht um mehr als etwa 50%, vorzugsweise nicht mehr als etwa 15%, und besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 5%, verringert wird. Der Ausdruck "Polymerisationsgrad" (abgekürzt als D.P.) bezeichnet die Anzahl von D-Glukosemonomeren in einem Cellulosemolekül. Somit bedeutet der Ausdruck "durchschnittlicher Polymerisationsgrad" oder "durchschnittlicher D.P." die durchschnittliche Anzahl von D-Glukosemolekülen pro Cellulosepolymer in einer Population von Cellulosepolymeren. Diese Verringerungsbehandlung für den D.P. erfolgt nach dem Pulpenverfahren bzw. Zellstoffverfahren und vor, nach oder im Wesentlichen gleichzeitig mit dem Bleichverfahren, wenn eine Bleichstufe verwendet wird. In diesem Zusammenhang bedeutet der Ausdruck "im Wesentlichen gleichzeitig mit", dass mindestens ein Teil der Verringerungsstufe des D.P. zur gleichen Zeit wie mindestens ein Teil der Bleichstufe auftritt. Vorzugsweise erfolgt die Bleichstufe, wenn sie angewendet wird, vor der Behandlung zur Verringerung des durchschnittlichen D.P. der Cellulose. Vorzugsweise wird der durchschnittliche D.P. der Cellulose auf einen Wert innerhalb des Bereichs von etwa 200 bis etwa 1100 verringert; bevorzugt auf einen Wert innerhalb des Bereichs von etwa 300 bis etwa 1100; am bevorzugtesten auf einen Wert von etwa 400 bis etwa 700. Falls nicht anders angegeben, wird der D.P. bestimmt nach dem ASTM-Test 1301-12. Ein D.P. innerhalb der vorstehenden Bereiche ist erwünscht, da im Bereich wirtschaftlich günstiger Arbeitsbedingungen die Viskosität der Mutterlauge, d. h. der Lösung des behandelten Zellstoffs, aus dem die Lyocell-Fasern hergestellt werden, ausreichend gering ist, so dass die Mutterlauge bequem durch die engen Öffnungen extrudiert werden können, die zur Bildung von Lyocell-Fasern verwendet werden, jedoch nicht so gering, dass die Festigkeit der resultierenden Lyocell-Fasern wesentlich beeinträchtigt wird. Vorzugsweise ist der Bereich der D.P.-Werte des behandelten Zellstoffs unimodal und weist eine schätzungsweise normale Verteilung auf, die sich um den modalen D.P.-Wert zentriert.

[0069] Der Hemicellulosegehalt des behandelten Zellstoffs, ausgedrückt als Gewichtsprozentsatz, beträgt zu-

mindest 7 Gew.-%; vorzugsweise von etwa 7 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, bevorzugter von etwa 7 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%; am bevorzugtesten von etwa 10 Gew.-% bis etwa 17 Gew.-%. Der hier verwendete Ausdruck "Prozent (oder %), bezogen auf das Gewicht" oder "Gewichtsprozent" oder grammatikalische Äquivalente davon, bei Anwendung auf den Hemicellulose- oder Ligningehalt von behandeltem Zellstoff, bedeutet den Gewichtsprozentsatz, bezogen auf das Trockengewicht des behandelten Zellstoffs.

[0070] Ein gegenwärtig bevorzugtes Mittel zur Behandlung des Zellstoffs zur Verringerung des durchschnittlichen D.P. der Cellulose, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, liegt in der Behandlung des Zellstoffs mit Säure. Es kann jegliche Säure verwendet werden, einschließlich, ohne eine Einschränkung darzustellen: Chlorwasserstoff, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Salpetersäure, lediglich vorausgesetzt, dass der pH-Wert der angesäuerten Lösung gesteuert werden kann. Die gegenwärtig bevorzugte Säure ist Schwefelsäure, da sie eine starke Säure ist und kein beträchtliches Korrosionsproblem ergibt, wenn sie in einem Verfahren im industriellen Maßstab eingesetzt wird. Zusätzlich kann ein Säureersatz anstelle von oder zusammen mit Säuren eingesetzt werden. Ein Säureersatz ist eine Verbindung, die eine Säure bildet, wenn sie in der den Zellstoff enthaltenden Lösung gelöst wird. Beispiele für Säureersatz umfassen Schwefeldioxidgas, Stickstoffdioxidgas, Kohlendioxidgas und Chlorgas.

[0071] Wenn eine Säure oder ein Säureersatz oder eine Kombination von Säuren oder Säureersatz verwendet wird, um den Zellstoff zu behandeln, wird eine Säuremenge zu dem Zellstoff zugesetzt, die ausreicht, den pH-Wert des Zellstoffs auf einen Wert innerhalb des Bereichs von etwa 0,0 bis etwa 5,0 einzustellen; vorzugsweise im Bereich von etwa 0,0 bis etwa 3,0; am bevorzugtesten im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 2,0. Die Säurebehandlung wird während eines Zeitraums von etwa 2 Minuten bis etwa 5 Stunden bei einer Temperatur von etwa 20°C bis etwa 180°C, vorzugsweise von etwa 50°C bis etwa 150 °C, am bevorzugtesten von etwa 70°C bis etwa 110°C, durchgeführt. Die Geschwindigkeit, mit der die Verringerung des D.P. auftritt, kann erhöht werden durch Anheben der Temperatur und/oder des Drucks, unter dem die Säurebehandlung durchgeführt wird. Vorzugsweise wird der Zellstoff während der Säurebehandlung gerührt, obwohl das Rühren nicht zu kräftig sein sollte. Außerdem führt die Säurebehandlung des Zellstoffs gemäß der Erfindung zu einem behandelten Zellstoff mit einem niedrigen Gehalt an Übergangsmetallen, wie hier genauer beschrieben.

[0072] Ein weiteres Mittel zur Behandlung des Zellstoffs, um den durchschnittlichen D.P. der Cellulose zu verringern, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, ist die Behandlung des Zellstoffs mit Dampf. Der Zellstoff wird vorzugsweise direkt oder indirekt dem Dampf bei einer Temperatur im Bereich von etwa 120°C bis etwa 260°C während eines Zeitraums von etwa 0,5 Minuten bis etwa 10 Minuten bei einem Druck von etwa 150 bis etwa 750 psi ausgesetzt. Vorzugsweise umfasst der Dampf eine Menge von Säure, die ausreicht, um den pH-Wert des Dampfes auf einen Wert innerhalb des Bereichs von etwa 1,0 bis etwa 4,5 zu verringern. Die Säure kann jegliche Säure sein, ist jedoch bevorzugt Schwefelsäure. Durch Aussetzen des Zellstoffs sowohl der Säure als auch des Dampfes wird es möglich, niedrigere Drücke und Temperaturen zu verwenden, um den durchschnittlichen D.P. der Cellulose im Vergleich mit der Verwendung von Dampf allein zu verringern. Dem entsprechend führt die Verwendung von Dampf zusammen mit Säure zu geringeren Faserfragmenten in dem Zellstoff.

[0073] Ein weiteres Mittel zur Behandlung des Zellstoffs zur Verringerung des durchschnittlichen D.P. der Cellulose, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, ist die Behandlung des Zellstoffs mit einer Kombination von Eisen(II)-sulfat und Wasserstoffperoxid. Das Eisen(II)-sulfat liegt in einer Konzentration von etwa 0,1 M bis etwa 0,6 M vor, das Wasserstoffperoxid liegt in einer Konzentration von etwa 0,1% Vol./Vol. bis etwa 1,5 Vol./Vol. vor, und der Zellstoff wird der Kombination während eines Zeitraums von etwa 10 Minuten bis etwa 1 Stunde bei einem pH-Wert von etwa 3,0 bis etwa 5,0 ausgesetzt.

[0074] Ein weiteres Mittel zur Behandlung des Zellstoffs, um den durchschnittlichen D.P. der Cellulose zu verringern, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, ist die Behandlung des Zellstoffs mit einer Kombination von mindestens einem Übergangsmetall und Peressigsäure. Das/Die Übergangsmetalle) liegt/liegen in einer Konzentration von etwa 5 ppm bis etwa 50 ppm vor, die Peressigsäure liegt in einer Konzentration von etwa 5 mmol pro Liter bis etwa 200 mmol pro Liter vor, und der Zellstoff wird der Kombination während eines Zeitraums von etwa 0,2 Stunden bis etwa 3 Stunden bei einer Temperatur von etwa 40°C bis etwa 100°C ausgesetzt.

[0075] Ein anderes Mittel zur Behandlung des Zellstoffs zur Verringerung des durchschnittlichen D.P. der Cellulose, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, ist die Behandlung des Zellstoffs mit alkalischem Chlordinoxid oder mit alkalischem Natriumhypochlorit.

[0076] Unter Bezugnahme auf die Fig. 1 wird der Zellstoff zur Verringerung des durchschnittlichen D.P. der Cellulose behandelt, vorzugsweise auch zur Verringerung des Gehalts an Übergangsmetallen, ohne den Hemicellulosegehalt des Zellstoffs wesentlich zu verringern, worauf der behandelte Zellstoff vorzugsweise weiter behandelt wird, um die Kupferzahl auf einen Wert von weniger als etwa 2,0, bevorzugter weniger als etwa 1,1, am bevorzugtesten weniger als etwa 0,7, gemessen nach Weyerhaeuser-Test Nr. PPD3, zu verringern. Eine niedrige Kupferzahl ist erwünscht, da im Allgemeinen angenommen wird, dass eine hohe Kupferzahl zu einer Zersetzung der Cellulose während und nach dem Auflösen führt. Die Kupferzahl ist ein empirischer Test, der

verwendet wird, um den Reduktionswert der Cellulose zu messen. Die Kupferzahl wird ausgedrückt als die Anzahl von Milligramm an metallischem Kupfer, die von Kupfer(II)-hydroxid zur Kupfer(I)-oxid in alkalischem Medium durch ein spezielles Gewicht des Cellulosematerials reduziert wird. Die Kupferzahl des behandelten Zellstoffs der vorliegenden Erfindung kann verringert werden, beispielsweise durch Behandeln des Zellstoffs mit Natriumborhydrid oder Natriumhydroxid, wie in Beispiel 2 bzw. Beispiel 3 veranschaulicht, oder durch Behandeln des Zellstoffs mit einem oder mehreren Bleichmitteln, einschließlich, jedoch ohne eine Beschränkung darzustellen, Natriumhypochlorit, Chlordioxid, Peroxide (wie Wasserstoffperoxid) und Persäuren (wie Peressigsäure), wie in Beispiel 17 veranschaulicht.

[0077] Unter Bezugnahme auf die Fig. 1 wurde die Kupferzahl des Zellstoffs verringert, worauf der behandelte Zellstoff entweder in Wasser gewaschen und in ein Bad aus organischem Lösungsmittel, wie NMMO, überführt wird, zur Auflösung vor der Bildung von geformten Lyocell-Körpern, oder kann der behandelte Zellstoff mit Wasser gewaschen und für die anschließende Verpackung, Lagerung und/oder den Transport getrocknet werden. Wenn der behandelte Zellstoff gewaschen und getrocknet wird, ist es bevorzugt, ihn vor dem Trocknen zu einer Folie zu formen. Die getrocknete Folie kann dann zu einer Rolle oder zu einem Ballen geformt werden, falls dies gewünscht wird, für die anschließende Lagerung und den Transport. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der behandelte Zellstoff der vorliegenden Erfindung einen Mullen Burst-Index von weniger als etwa 2,0 kN/g (Kilo-Newton pro Gramm), bevorzugter von weniger als etwa 1,5 kN/g, am bevorzugtesten von weniger als etwa 1,2 kN/g, auf. Der Mullen Burst-Index wird bestimmt unter Verwendung des TAPPI-Tests Nr. T-220. Darüber hinaus weist gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine Folie aus behandeltem Zellstoff gemäß der Erfindung einen Tear-Index (Reißindex) von weniger als 14 mNm<sup>2</sup>/g, bevorzugter von weniger als 8 mNm<sup>2</sup>/g, am bevorzugtesten von weniger als 4 mNm<sup>2</sup>/g, auf. Der Tear-Index wird bestimmt unter Verwendung des TAPPI-Tests Nr. T-220. Eine Folie aus getrocknetem, behandeltem Zellstoff mit Werten für den Mullen Burst-Index und den Tear-Index innerhalb der vorstehenden Bereiche ist zweckmäßig, da die Folien aus behandeltem Zellstoff leichter zu kleinen Fragmenten gebrochen werden können, wodurch das Auflösen des behandelten Zellstoffs in einem Lösungsmittel, wie NMMO, erleichtert wird. Es ist günstig, so wenig Kraft wie möglich zu verwenden, um die behandelten Zellstofffolien zu zerbrechen, da die Anwendung einer hohen Brech- oder Druckkraft ausreichend Wärme erzeugt, um eine Verhornung des behandelten Zellstoffs zu ergeben, d. h. eine Härtung des behandelten Zellstoffs an der Druckstelle, wodurch relativ unlösliche Teilchen des behandelten Zellstoffs gebildet werden. Alternativ kann der behandelte gewaschene Zellstoff getrocknet und für die Lagerung und/oder den Transport zu Fragmenten gebrochen werden.

[0078] Ein günstiges Merkmal des erfindungsgemäß behandelten Zellstoffs liegt darin, dass die Cellulosefasern nach der Behandlung im Wesentlichen intakt bleiben. Dem entsprechend weist der behandelte Zellstoff einen Freiheitsgrad und einen Feinstoffgehalt auf, die ähnlich denen oder geringer denen von nicht-behandeltem Zellstoff sind. Die Fähigkeit, den behandelten erfindungsgemäßen Zellstoff zu einer Folie zu formen, die dann zu einer Rolle oder einem Ballen geformt werden kann, hängt stark von der Integrität der Cellulosefaserstruktur ab. So sind beispielsweise die Fasern eines Zellstoffs, der einer intensiven Dampfexplosion unterzogen wurde, d. h. mit Dampf unter Hochdruck behandelt wurde, der zur Explosion der Fasern führt, um den durchschnittlichen D.P. der Cellulose zu verringern, äußerst fragmentiert. Dem entsprechend kann nach dem besten Wissen der vorliegenden Anmeldenden explodierte Cellulose nicht zu einer Folie oder Rolle in einer gewerblich durchführbaren Weise geformt werden. Die Dampfbehandlung von Zellstoff bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung wird unter relativ milden Bedingungen durchgeführt, die nicht zu einer signifikanten Schädigung der Zellstofffasern führen.

[0079] Ein weiteres günstiges Merkmal der behandelten Zellstoffe der vorliegenden Erfindung ist ihre leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie tertiäre Aminoxide einschließlich NMMO. Die rasche Löslichkeit des behandelten Zellstoffs vor dem Verspinnen zu Lyocell-Fasern ist wichtig, um die Zeit zu verringern, die zur Erzeugung der Lyocell-Fasern oder anderer geformter Körper wie Folien benötigt wird, und damit die Kosten des Verfahrens herabzusetzen. Darüber hinaus ist eine wirksame Auflösung wichtig, da die Konzentration von verbleibenden nicht-gelösten Teilchen und teilweise gelösten Teilchen, gallert-artiges (gelatinous) Material, welche die Geschwindigkeit, bei der die Fasern gesponnen werden können, verringert wird, eine Tendenz zum Verstopfen der Spinnöden, durch die die Lyocell-Fasern gesponnen werden, und ein Brechen der gesponnenen Fasern bewirken können, auf ein Minimum herabgesetzt.

[0080] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass das erfindungsgemäße Verfahren, das zur Verringerung des durchschnittlichen D.P. von Cellulose verwendet wird, auch die Sekundärschicht der Zellstofffasern permeabilisiert, wodurch eine wirksame Penetration von Lösungsmitteln durch die Zellstofffasern möglich wird. Die Sekundärschicht ist die vorherrschende Schicht der Zellwandung und enthält die meiste Cellulose und Hemicellulose.

[0081] Die Löslichkeit der erfindungsgemäß behandelten Zellstoffe in einem tertiären Aminoxid-Lösungsmittel, wie NMMO, kann gemessen werden durch Zählen der Anzahl von ungelösten gallert-artigen Teilchen in einer Lösung des Zellstoffs. Das hier vorhandene Beispiel 7 zeigt die Gesamtanzahl von ungelösten, gallert-artigen Teilchen in einer Probe von behandeltem Zellstoff der Erfindung, gemessen durch Laserstreuung.

[0082] Vorzugsweise lösen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vollständig in NMMO in weniger als etwa 70 Minuten, vorzugsweise weniger als etwa 20 Minuten, unter Verwendung der Auflösungsvorgehensweise, die im vorliegenden Beispiel 6 beschrieben wird. Der Ausdruck "vollständiges Lösen", der in diesem Zusammenhang gebraucht wird, bedeutet, dass im Wesentlichen keine ungelösten Teilchen sichtbar sind, wenn eine Mutterlauge, gebildet durch Auflösen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in NMMO, unter einem Lichtmikroskop bei einer Vergrößerung von 40X bis 70 X betrachtet wird.

[0083] Weiter haben die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise einen Carbonylgehalt von weniger als etwa 120 µmol/g und einen Carboxylgehalt von weniger als etwa 120 µmol/g. Der Gehalt an Carboxyl- und Carbonylgruppen wird gemessen mittels eines geeigneten Assays des Thüringischen Instituts für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland.

[0084] Außerdem hat der erfindungsgemäß behandelte Zellstoff vorzugsweise einen niedrigen Gehalt an Übergangsmetall. Die Übergangsmetalle sind ungünstig in behandeltem Zellstoff, da sie beispielsweise die Zersetzung von Cellulose und NMMO beim Lyocell-Verfahren beschleunigen. Beispiele für Übergangsmetalle, die gewöhnlich in behandeltem Zellstoff gefunden werden, der sich von Bäumen ableitet, umfassen Eisen, Kupfer, Nickel und Mangan. Vorzugsweise ist der Gesamtgehalt an Übergangsmetall in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geringer als etwa 20 ppm, bevorzugter weniger als etwa 5 ppm. Vorzugsweise ist der Eisengehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geringer als etwa 4 ppm, bevorzugter weniger als etwa 2 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test AM5-PULP-1/6010, und der Kupfergehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist vorzugsweise geringer als etwa 1,0 ppm, bevorzugter weniger als etwa 0,5 ppm, gemessen nach dem Weyerhaeuser-Test AM5-PULP-1/6010.

[0085] Um Lyocell-Fasern oder andere geformte Körper, wie Folien, aus dem erfindungsgemäß behandelten Zellstoff herzustellen, wird der behandelte Zellstoff zunächst in einem Aminoxid gelöst, vorzugsweise einem tertiären Aminoxid. Repräsentative Beispiele für Aminoxid-Lösungsmittel, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, werden in dem US-Patent Nr. 5 409 532 beschrieben. Das gegenwärtig bevorzugte Aminoxid-Lösungsmittel ist N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO). Andere repräsentative Beispiele für Lösungsmittel, die bei der Durchführung der Erfindung brauchbar sind, umfassen Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAC), Dimethylformamid (DMF) und Caprolactamderivate. Der behandelte Zellstoff wird in Aminoxid-Lösungsmittel nach jeglicher Methode des Standes der Technik gelöst, wie beispielsweise in den US-Patenten Nr. 5 534 113, 5 330 567 und 4 246 221 beschrieben. Der gelöste behandelte Zellstoff wird als Mutterlauge (Dope) bezeichnet. Die Mutterlauge wird zur Herstellung von Lyocell-Fasern oder anderen geformten Körpern, wie Folien, nach einer Vielzahl von Techniken verwendet. Beispiele für Techniken zur Herstellung einer Folie aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in dem US-Patent Nr. 5 401 447 von Matsui et al. und in dem US-Patent Nr. 5 277 857 von Nicholson beschrieben.

[0086] Eine geeignete Technik zur Herstellung von Lyocell-Fasern aus der Mutterlauge umfasst das Extrudieren der Mutterlauge durch eine Düse zur Bildung von zahlreichen Filamenten, Waschen der Filamente zur Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen der Lyocell-Filamente. Die Fig. 2 zeigt ein Blockdiagramm des gegenwärtig bevorzugten Verfahrens zur Bildung von Lyocell-Fasern aus den behandelten Zellstoffen der Erfindung. Der Ausdruck "Cellulose" in Fig. 2 bezieht sich auf die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Falls notwendig, wird die Cellulose in der Form von behandeltem Zellstoff physikalisch gebrochen, beispielsweise durch einen Shredder, bevor sie in einem Aminoxid-Wasser-Gemisch unter Bildung einer Mutterlauge gelöst wird. Der behandelte erfindungsgemäße Zellstoff kann in einem Aminlösungsmittel nach jeglicher bekannter Verfahrensweise gelöst werden, beispielsweise wie von McCorsley im US-Patent Nr. 4 246 221 angegeben. Hier wird der Zellstoff nass in einem Nicht-Lösungsmittelgemisch von etwa 40% NMMO und 60% Wasser behandelt. Das Verhältnis von behandeltem Zellstoff zu nassem NMMO beträgt etwa 1 : 5,1 bezogen an das Gewicht. Das Gemisch wird in einem Doppelarmmischer vom Sigmablatttyp während etwa 1,3 Stunden im Vakuum bei etwa 120°C vermischt, bis ausreichend Wasser abdestilliert ist, so dass etwa 12–14%, bezogen auf das NMMO, zurückbleiben, so dass eine Celluloselösung gebildet wird. Alternativ kann NMMO mit einem geeigneten Wassergehalt einleitend verwendet werden, um die Notwendigkeit einer Vakuumdestillation zu vermeiden. Dies stellt einen bequemen Weg dar zum Spinnen von Mutterlaugen im Laboratorium, wo handelsübliches NMMO mit einer Konzentration von etwa 40–60% mit dem Laboratoriumsreagens NMMO vermischt werden kann, das nur etwa 3% Wasser enthält, unter Bildung eines Celluloselösungsmittels mit 7–15% Wasser. Die Feuchtigkeit, die normalerweise in dem Zellstoff vorhanden ist, sollte einberechnet werden, um den Wassergehalt, der in dem Lösungsmittel vorhanden ist, einzustellen. Es kann hingewiesen werden auf den Artikel von Chanzy, H. und A. Peguy, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Ed.* 18: 1137–1144 (1980) und Navard, P. und J. M. Haudin, *British Polymer Journal*, S. 174 (Dez. 1980) betreffend die Herstellung von Cellulosemutterlaugen in NMMO-Wasser-Lösungsmitteln im Laboratorium.

[0087] Der gelöste behandelte Zellstoff (nun als Mutterlauge bezeichnet) wird durch Extrusionsöffnungen in einen turbulenten Luftstrom gezwungen, statt direkt in ein Regenerationsbad, wie dies im Fall von Viskose oder Cuprammonium-Rayon der Fall ist. Erst später werden die latenten Fasern regeneriert.

[0088] Ein Beispiel für eine derartige Technik ist das terminierte Zentrifugalspinnen. Zentrifugalspinnen wurde

zur Bildung von Fasern aus geschmolzenen synthetischen Polymeren, wie Polypropylen, verwendet. Zentrifugalspinnen wird als Beispiel veranschaulicht in den US-Patenten Nr. 5 242 633 und 5 326 241 von Rook et al. und im US-Patent Nr. 4 440 700 von Okada et al. Eine gegenwärtig bevorzugte Vorrichtung und Methode zur Bildung von Lyocell-Fasern gemäß der Erfindung durch Zentrifugalspinnen wird im US-Patent Nr. 6 235 392 beschrieben, auf welches hier Bezug genommen wird. Die Fig. 3 stellt ein Beispiel für eine gegenwärtig bevorzugte Zentrifugalspinnvorrichtung dar, die verwendet wird, die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern herzustellen. Unter Bezugnahme auf Fig. 3 wird in einem typischen Zentrifugalspinnverfahren die erhitzte Mutterlauge 1 in einen erhitzten, im Allgemeinen hohlen Zylinder oder eine Trommel 2 mit einer geschlossenen Basis und einer Vielzahl von kleinen Öffnungen 4 in den Seitenwänden 6 gerichtet. Wenn der Zylinder rotiert, wird die Mutterlauge horizontal durch die Öffnungen in Form von dünnen Strängen 8 gezwungen. Da diese Stränge in der Umgebungsluft auf Widerstand stoßen, werden sie um einen großen Faktor gezogen oder gestreckt. Die Streckmenge hängt von leicht steuerbaren Faktoren ab, wie der Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders, der Größe der Öffnungen und der Viskosität der Mutterlauge. Die Stränge der Mutterlauge fallen entweder durch die Gravitationskraft herab oder werden sanft durch einen Luftstrom nach unten in ein Nicht-Lösungsmittel 10 gezwungen, das in einem Bassin 12 gehalten wird, wo sie zu einzelnen orientierten Fasern koaguliert werden. Alternativ können die Mutterlaugestränge 8 entweder teilweise oder vollständig regeneriert werden durch ein Wasserspray aus einem Ring von Sprühdüsen 16, der durch eine Quelle einer Regenerationslösung 18 gespeist wird. Sie können auch zu einem Vlies vor dem oder während des Regenerierens geformt werden. Wasser ist das bevorzugte Koagulations-Nicht-Lösungsmittel, obwohl Ethanol oder Wasser-Ethanol-Gemische ebenfalls geeignet sind. Von diesem Punkt werden die Fasern gesammelt und sie können gewaschen werden, um restliches NMMO zu entfernen, gebleicht werden – falls gewünscht – und getrocknet werden. Das gegenwärtig bevorzugte Zentrifugalspinnverfahren unterscheidet sich auch von üblichen Verfahren zur Bildung von Lyocell-Fasern, da die Mutterlauge nicht kontinuierlich linear nach unten in der Form von ungebrochenen Fäden durch einen Luftspalt in das Regenerierungsbad gezogen werden.

[0089] Ein weiteres Beispiel für eine Technik, die zur Bildung der erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern geeignet ist, wird als Schmelzblasen bezeichnet, wobei Mutterlauge durch eine Reihe von Öffnungen mit kleinem Durchmesser in einen Luftstrom mit hoher Geschwindigkeit extrudiert wird, der im Allgemeinen parallel zu den extrudierten Fasern fließt. Die Luft mit hoher Geschwindigkeit zieht oder streckt die Fasern beim Kühlen. Das Strecken dient zwei Zwecken: es bewirkt einen gewissen Grad von longitudinaler molekularer Orientierung und verringert den endgültigen Faserdurchmesser. Schmelzblasen wurde intensiv seit den 1970er Jahren verwendet zur Bildung von Fasern aus geschmolzenen synthetischen Polymeren, wie Polypropylen. Beispiele für Patente, die das Schmelzblasen verwenden, sind Weber et al., US-Patent Nr. 3 959 421, Milligan et al., US-Patent Nr. 5 075 068, und US-Patente Nr. 5 628 941, 5 601 771, 5 601 767, 4 416 698, 4 246 221 und 4 196 282. Das Schmelzblasen führt typischerweise zu Fasern mit einem geringen Durchmesser (besonders häufig von weniger als 10 µm), die geeignet sind zur Herstellung von Vliesmaterialien.

[0090] Bei der gegenwärtig bevorzugten Schmelzblasenmethode wird die Mutterlauge bei etwas erhöhter Temperatur zu der Spinnvorrichtung mittels einer Pumpe oder eines Extruders bei Temperaturen von 70°C bis 140°C übermittelt. Schließlich wird die Mutterlauge zu einem Extrusionskopf geführt, der eine Vielzahl von Spinnöffnungen aufweist. Die Filamente aus der Mutterlauge treten in einen turbulenten Gasstrom mit relativ hoher Geschwindigkeit ein, der in einer im Allgemeinen parallelen Richtung zu dem Weg der latenten Fasern strömt. Wenn die Mutterlauge durch die Öffnungen extrudiert wird, werden die flüssigen Stränge oder latenten Filamente gezogen (oder beträchtlich im Durchmesser verringert und in der Länge erhöht) während der kontinuierlichen Zugbehandlung nach dem Verlassen der Öffnungen. Die Turbulenz induziert eine natürliche Kräuselung und eine gewisse Variabilität des endgültigen Faserdurchmessers sowohl zwischen den Fasern als auch längs der Länge der einzelnen Fasern. Die Kräuselung ist unregelmäßig und weist eine Peak-zu-Peak-Amplitude auf, die gewöhnlich größer ist als etwa ein Faserdurchmesser mit einer Periode, die gewöhnlich größer ist als etwa fünf Faserdurchmesser. Zu einem gewissen Punkt ihrer Zugbehandlung werden die Fasern mit einer Regenerationslösung in Kontakt gebracht. Regenerationslösungen sind Nicht-Lösungsmittel, wie Wasser, niedrige aliphatische Alkohole oder Mischungen davon. Das als Lösungsmittel verwendete NMMO kann dann aus dem Regenerierungsbad zur Wiederverwendung gewonnen werden. Vorzugsweise wird die Regenerationslösung als feines Spray in einer vorbestimmten Entfernung unter dem Extrusionskopf angewendet.

[0091] Ein gegenwärtig bevorzugtes Verfahren und Apparatur zur Bildung von Lyocell-Fasern durch Schmelzblasen wird in dem US-Patent Nr. 6 235 392 beschrieben, auf welches hier Bezug genommen wird. Das gesamte bevorzugte Schmelzblasenverfahren wird durch das Blockdiagramm, wie in Fig. 2 gezeigt, dargestellt. Die Fig. 4 zeigt Details des gegenwärtig bevorzugten Schmelzblasenverfahrens. Eine Zulieferung von Mutterlauge wird durch einen Extruder und eine Verdrängerpumpe, die nicht dargestellt ist, durch die Leitung 200 zu einem Extrusionskopf 204 mit einer Vielzahl von Öffnungen geführt. Komprimierte Luft oder ein anderes Gas wird durch die Leitung 206 zugeführt. Latente Fasern 208 werden aus den Öffnungen 340 (dargestellt in Fig. 5) extrudiert. Diese dünnen Stränge von Mutterlauge 208 werden durch den Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit

aufgenommen, der aus Schlitten 344 (Fig. 5) in den Extrusionskopf austritt und sie werden beträchtlich gestreckt oder verlängert, wenn sie nach unten getragen werden. Zu einem geeigneten Punkt ihrer Wanderung passieren die nunmehr gestreckten latenten Faserstränge 208 zwischen zwei Sprühleitungen 210, 212 und werden mit einem Spray von Wasser oder anderer Regenerationsflüssigkeit 214 in Kontakt gebracht. Die regenerierten Stränge 215 werden aufgenommen durch eine rotierende Aufnahmewalze 216, wo sie sich kontinuierlich bei 218 ansammeln, bis eine ausreichende Fasermenge akkumuliert wurde. Zu diesem Zeitpunkt wird eine neue Walze 216 eingebracht, um die Fasern abzufangen, ohne die Produktion zu verlangsamen, so wie eine neue Rolle auf einer Papiermaschine verwendet wird.

[0092] Die Oberflächengeschwindigkeit der Rolle 216 ist vorzugsweise geringer als die lineare Geschwindigkeit der absteigenden Fasern 215, so dass sie bis zu einem gewissen Grade girlandenförmig werden, wenn sie auf der Rolle angesammelt werden. Es ist nicht günstig, wenn die Rolle 216 eine beträchtliche Spannung an die Fasern anlegen würde, wenn sie akkumuliert werden. Alternativ kann ein bewegtes, Öffnungen aufweisendes Band anstelle der Rolle verwendet werden, um die Fasern zu sammeln und sie zu jeglichem notwendigen stromab liegenden Verfahren zu führen. Die Regenerationslösung, die verdünntes NMMO oder anderes Lösungsmittel enthält, tropft von der akkumulierten Faser 220 in den Behälter 222. Von dort wird sie zu einer Lösungsmittel-Rückgewinnungseinheit geführt, wo wiedergewonnenes NMMO konzentriert und in das Verfahren zurückgeführt werden kann.

[0093] Fig. 5 zeigt einen Querschnitt eines gegenwärtig bevorzugten Extrusionskopfes 300, der in dem erfindungsgemäßen bevorzugten Schmelzblasverfahren geeignet ist. Ein Mehrfachverteiler oder eine Zufuhrleitung 332 für Mutterlaue erstreckt sich longitudinal durch das Nasenstück 340. Innerhalb des Nasenstücks verläuft eine Kapillare oder verlaufen mehrere Kapillare 336 von dem Mehrfachverteiler nach unten. Diese nehmen sanft in ihrem Durchmesser in einer Übergangszone 338 zu den Extrusionsöffnungen 340 ab. Gaskammern 342 erstrecken sich ebenfalls longitudinal durch die Düse. Diese treten durch Schlitze 344 aus, die benachbart zu dem Auslassende der Öffnungen liegen. Interne Leitungen 346 ermöglichen den Zugang für elektrische Heizelemente oder Dampf/Öl-Wärme. Die Gaszufuhr in die Kammern 342 wird normalerweise vorerwärmt, es können jedoch auch Einrichtungen getroffen werden, um ihre Temperatur innerhalb des Extrusionskopfes selbst zu steuern.

[0094] Die Kapillaren und Düsen in dem Nasenstück des Extrusionskopfes können zu einem einzigen Block aus Metall nach jeglicher geeigneter Art gebildet werden, wie Bohren oder Verarbeiten durch Elektroentladung. Alternativ kann auf Grund des relativ großen Durchmessers der Öffnungen das Nasenstück als gespaltene Form mit passenden Hälften 348, 348' (Fig. 5) ausgebildet sein. Dies bringt einen beträchtlichen Vorteil der Herstellungskosten und der Erleichterung des Reinigens.

[0095] Der Durchmesser der Spinnöffnung kann im Bereich von 300–600 µm, vorzugsweise etwa 400–500 µm, liegen mit einem L/D-Verhältnis im Bereich von etwa 2,5–10. Bevorzugt wird eine Einführungskapillare mit größerem Durchmesser als die Öffnung verwendet. Die Kapillare hat normalerweise etwa das 1,2–2,5-fache des Durchmessers der Öffnung und weist ein L/D-Verhältnis von etwa 10–250 auf. Handelsübliche Lyocell-Fasern werden mit sehr kleinen Öffnungen im Bereich von 60–80 µm gesponnen. Die größeren Öffnungsdurchmesser, die in der hier bevorzugten Schmelzblasvorrichtung und im hier bevorzugten Verfahren verwendet werden, sind vorteilhaft, da sie einen Faktor darstellen, der einen wesentlich größeren Durchsatz pro Zeiteinheit ermöglicht, zum Beispiel Durchsätze, die 1 g/min/Öffnung oder mehr betragen. Darüber hinaus sind sie nicht annähernd so anfällig gegen eine Verstopfung durch kleine Stückchen von Fremdmaterial oder ungeeignetes Material in der Mutterlaue als die kleineren Düsen sind. Die größeren Düsen lassen sich wesentlich besser reinigen, falls eine Verstopfung auftreten sollte und die Konstruktion der Extrusionsköpfe ist beträchtlich vereinfacht. Die Betriebstemperatur und das Temperaturprofil längs der Öffnung und der Kapillare sollten vorzugsweise in dem Bereich von etwa 70°C bis etwa 140°C fallen. Es erscheint günstig, eine ansteigende Temperatur nahe dem Austritt der Spinnöffnungen zu haben. Es ergeben sich zahlreiche Vorteile, wenn bei Temperaturen so hoch wie möglich, bis zu etwa 140°C, gearbeitet werden kann, wo sich NMMO zu zersetzen beginnt. Unter diesen Vorteilen kann der Durchsatzrate im Allgemeinen bei einer höheren Temperatur der Mutterlaue erhöht werden. Durch Profilieren der Öffnungstemperatur kann die Zersetzungstemperatur am Austrittspunkt sicher angenähert werden, da die Zeit, in der die Mutterlaue bei oder nahe dieser Temperatur gehalten wird, äußerst gering ist. Die Lufttemperatur, wenn sie aus dem Schmelzblaskopf austritt, kann im Bereich von 40°–100°C, vorzugsweise bei etwa 70°C, liegen.

[0096] Die von dem Gasstrom getragenen extrudierten latenten Faserfilamente werden vorzugsweise regeneriert durch einen feinen Wasserspray während des letzten Teils ihrer Zugbehandlung. Sie treffen auf eine Aufnahmewalze bzw. Aufnahmewalze oder einem sich bewegendem Öffnungen aufweisenden Band auf, wo sie zur weiteren Verarbeitung transportiert werden können. Die Aufnahmewalze oder das Band werden normalerweise mit einer Geschwindigkeit betrieben, die etwas geringer ist als die der ankommenden Fasern, so dass kein oder nur ein minimaler Zug auf die ankommenden Fasern ausgeübt wird.

[0097] Fasern, die durch das gegenwärtig bevorzugte Schmelzblasverfahren und die Vorrichtung gemäß der Erfindung hergestellt werden, weisen eine natürliche Kräuselung auf, die der in einer Stuffer-Box verliehenen

nicht ähnlich ist. Die Kräuselung, die in einer Stuffer-Box erhalten wird, ist relativ regelmäßig, weist eine relativ niedrige Amplitude auf, im Allgemeinen geringer als ein Faserdurchmesser, sowie eine kurze Peak-zu-Peak-Periode, normalerweise nicht mehr als zwei oder drei Faserdurchmesser. Gemäß einer Ausführungsform weisen bevorzugte Fasern der Erfindung eine unregelmäßige Amplitude auf, die gewöhnlich größer ist als ein Faserdurchmesser, sowie eine unregelmäßige Periode, die gewöhnlich etwa fünf Faserdurchmesser überschreitet, ein Charakteristikum für Fasern, die ein lockiges oder wellenförmiges Aussehen haben.

[0098] Die Fig. 6 und 7 sind Scanning-Elektronenmikrografien bei 200X bzw. 10000X Vergrößerung von handelsüblicher Tencel<sup>®</sup>-Lyocell-Faser. Diese Fasern weisen einen ziemlich gleichmäßigen Durchmesser auf und sind im Wesentlichen gerade. Die Oberfläche, gesehen bei 10000X Vergrößerung in der Fig. 7 ist bemerkenswert glatt. Fig. 8 und Fig. 9 sind Scanning-Elektronenmikrografien einer schmelzgeblasenen Lyocell-Faser der vorliegenden Erfindung bei einer Vergrößerung von 100X bzw. 10000X. Die in Fig. 8 und Fig. 9 gezeigten Fasern wurden hergestellt aus dem behandelten Zellstoff, beschrieben im Beispiel 10. Wie speziell aus Fig. 8 ersichtlich, ist der Faserdurchmesser variabel und die natürliche Kräuselung der Fasern ist signifikant. Die gesamte Morphologie der schmelzgeblasenen Fasern der Erfindung ist sehr vorteilhaft zur Bildung von feinen dichten Gamen, da viele ihrer Merkmale denen natürlicher Fasern gleichen. Wie in Fig. 9 dargestellt, ist die Oberfläche der schmelzgeblasenen Fasern nicht glatt sondern kiesel förmig.

[0099] Das gegenwärtig bevorzugte Schmelzblasverfahren ist geeignet für Herstellungsgeschwindigkeiten von mindestens etwa 1 g/min Mutterlauge pro Spinnöffnung. Dies ist beträchtlich größer als die Durchsatzrate von gegenwärtigen gewerblichen Verfahren. Darüber hinaus haben die Fasern eine Zugfestigkeit im Durchschnitt von mindestens 2 g/Denier und können leicht innerhalb des Bereichs von 4–100 µm Durchmesser, vorzugsweise etwa 5–30 µm, hergestellt werden. Ein besonders bevorzugter Faserdurchmesser ist etwa 9–20 µm, etwa im Bereich natürlicher Baumwollfasern. Diese Fasern sind besonders gut geeignet als textile Fasern, sie können jedoch beispielsweise auch Anwendung finden in Filtrationsmedien, Absorberprodukten und Vliesen.

[0100] Es sind bestimmte Nachteile bekannt, die mit dem Schmelzblasen einhergehen. Ein "Shot" ist ein Polymerkleck, mit beträchtlich größerem Durchmesser als der der Fasern. Im Prinzip tritt er auf, wenn eine Faser gebrochen ist und das Ende zurückschnappt. Ein Shot wird oftmals gebildet, wenn die Verfahrensgeschwindigkeiten hoch sind und die Schmelz- und Lufttemperaturen und die Luftströmungsgeschwindigkeiten gering sind. "Fly" bezeichnet kurze Fasern, die beim Brechen aus dem Polymerstrom gebildet werden. "Rope" beschreibt mehrere Fasern, die miteinander verknäult und gewöhnlich aneinander gebunden sind. Fly und Rope treten bei hohen Luftströmungsgeschwindigkeiten und hohen Düsen- und Lufttemperaturen auf. "Die swell" tritt am Ausgang der Spinnöffnungen auf, wenn sich der austretende Polymerstrom zu einem beträchtlich größeren Durchmesser als der Düsendurchmesser erweitert. Dies tritt auf, da Polymere, insbesondere molekular orientierte Polymere, nicht immer als echte Flüssigkeiten agieren. Wenn geschmolzene Polymerströme unter Druck gehalten werden, tritt eine Expansion beim Nachlassen des Drucks auf. Die Bauweise der Öffnung ist kritisch für die Steuerung des "die swells".

[0101] Das Schmelzblasen von thermoplastischen Materialien wurde von R. L. Shambaugh, Industrial and Engineering Chemistry Research, 27: 2363–2372 (1988) als in drei Gebieten arbeitend beschrieben. Gebiet I weist eine relativ niedrige Gasgeschwindigkeit auf, ähnlich der des üblichen "Schmelzspinnens", wo kontinuierliche Fasern erhalten werden. Gebiet II ist eine instabile Region, die mit der zunehmenden Gasgeschwindigkeit auftritt. Die Filamente brechen zu Fasersegmenten. Gebiet III tritt bei sehr hohen Luftgeschwindigkeiten mit übermäßigem Faserbruch auf. Bei dem gegenwärtig bevorzugten Schmelzblasverfahren werden die Luftgeschwindigkeit, die Luftmassenströmung und Temperatur, die Masse des Mutterlaugestroms und die Temperatur so gewählt, dass ein Betrieb im Gebiet I wie vorstehend beschrieben erfolgt, wo ein Shot-freies Produkt einzelner kontinuierlicher Fasern in einem breiten Denier-Bereich gebildet werden kann. Fig. 10 ist eine grafische Darstellung, die allgemein ausgedrückt die Arbeitsregion des Gebiets I ausdrückt, auf die das gegenwärtig bevorzugte Schmelzblasverfahren begrenzt ist. Gebiet I ist die Fläche, in der Fasern im Wesentlichen kontinuierlich ohne beträchtlichen Shot, Fly oder Roping gebildet werden. Das Arbeiten in diesem Gebiet ist wichtig zur Herstellung von Fasern mit größtem Interesse für Textilhersteller. Die genauen Parameter der Arbeitsbedingungen, wie die Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturen hängen ab von den Charakteristika der speziellen Mutterlauge und der speziellen Bauweise des Schmelzblaskopfes und können leicht experimentell bestimmt werden.

[0102] Eine als Spun bonding bekannte Technik kann ebenfalls verwendet werden, um die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern herzustellen. Beim Spun bonding wird die Lyocell-Faser in ein Rohr extrudiert und durch einen Luftstrom durch das Rohr, der durch ein Vakuum am distalen Ende erzeugt wird, gestreckt. Im Allgemeinen sind Spun bonded-Fasern kontinuierlich, wohingegen handelsübliche schmelzgeblasene Fasern zu diskreten kürzeren Längen neigen. Spun bonding wird seit den 1970ern verwendet zur Bildung von Fasern aus geschmolzenen synthetischen Polymeren, wie Polypropylen, und die zahlreichen im Stand der Technik bekannten Techniken zum Spun bonding von synthetischen Fasern können leicht vom Fachmann modifiziert werden zur Verwendung bei der Herstellung von Lyocell-Fasern aus einer Mutterlauge, die aus einem erfindungsgemäß behandelten Zellstoff gebildet wurde. Ein Beispiel für ein Patent, welches Spun bonding betrifft, ist das



US-Patent Nr. 5 545 371 von Lu.

[0103] Eine weitere Technik, die zur Bildung von Lyocell-Fasern geeignet ist, ist Dry jet/wet. Bei diesem Verfahren werden Lyocell-Filamente, die aus den Öffnungen einer Spinnöse austreten, durch einen Luftspalt geführt, bevor sie in einem flüssigen Bad eintauchen und koagulieren. Ein Beispiel für ein Patent, welches das Dry jet/wet-Spinnen betrifft, ist das US-Patent Nr. 4 416 698 von McCorsley III.

[0104] Je nach den Zusammensetzungen, aus denen sie hergestellt werden, haben die erfindungsgemäß erzeugten Lyocell-Fasern einen Hemicellulosegehalt, der gleich oder geringer ist als der Hemicellulosegehalt des behandelten Zellstoffs, der zur Herstellung der Lyocell-Fasern verwendet wurde. Typischerweise haben Lyocell-Fasern, die erfindungsgemäß hergestellt wurden, einen Hemicellulosegehalt von etwa 0% bis etwa 30,0% weniger als der Hemicellulosegehalt des behandelten Zellstoffs, der zur Herstellung der Lyocell-Fasern verwendet wurde. Erfindungsgemäß hergestellte Lyocell-Fasern haben einen durchschnittlichen D.P., der gleich, größer oder geringer ist als der durchschnittliche D.P. des behandelten Zellstoffs, der zur Herstellung der Lyocell-Fasern verwendet wurden. Je nach dem Verfahren, das zur Bildung der Lyocell-Fasern verwendet wird, kann der D.P. des Zellstoffs während der Faserbildung weiter verringert werden, beispielsweise durch die Einwirkung von Wärme. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäß erzeugten Lyocell-Fasern einen durchschnittlichen D.P., der gleich ist oder von etwa 0% bis etwa 20 geringer oder größer ist als der durchschnittliche D.P. des behandelten Zellstoffs, der zur Herstellung der Lyocell-Fasern verwendet wurde.

[0105] Die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern weisen zahlreiche günstige Eigenschaften auf. Beispielsweise haben die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern eine hohe Affinität für Farbstoffe. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass die erhöhte Affinität für Farbstoffe, die durch die erfindungsgemäßen Fasern entwickelt wird, zumindest teilweise auf dem hohen Hemicellulosegehalt der Fasern basieren.

[0106] Zusätzlich haben die erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern eine wesentlich verringerte Neigung zur Fibrillenbildung. Wie genauer in "Hintergrund der Erfindung" beschrieben, bezieht sich der Ausdruck Fibrillenbildung auf das Verfahren, bei dem kleine Fibrillen von der Oberfläche der Lyocell-Fasern abgeschält werden, insbesondere unter Bedingungen des nassen Abriebs, wie sie während des Waschens auftreten. Die Fibrillenbildung ist häufig verantwortlich für das frostige Aussehen von gefärbten Lyocell-Stoffen. Darüber hinaus neigt die Fibrillenbildung auch dazu, ein "Pilling" zu bewirken, wobei die Fibrillen, die von der Oberfläche der Lyocell-Fasern abgeschält werden, sich ineinander verschlingen zu relativ kleinen Kugeln. Die Fibrillenbildung führt somit zu einem vorzeitig gealterten Aussehen der Stoffe, die aus Lyocell-Fasern hergestellt wurden. Zwar sind Behandlungen bekannt, die die Neigung von Lyocell-Fasern zur Fibrillenbildung verringern, jedoch tragen sie zu den Herstellungskosten der Fasern bei.

[0107] Es gibt zwar keinen Industriestandardtest zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen die Fibrillenbildung, jedoch ist das folgende Verfahren typisch für die eingesetzten Tests. 0,003 g bis 0,065 g einzelner Fasern werden gewogen und mit 10 ml Wasser in ein verschlossenes 25 ml Teströhrchen (13 x 110 mm) eingebracht. Proben werden auf eine Schüttelvorrichtung aufgebracht, die mit niedriger Amplitude bei einer Frequenz von etwa 200 Zyklen pro Minute arbeitet. Die Zeitdauer des Tests kann von 4-80 Stunden variieren. Die in den Fig. 11-14 gezeigten Proben wurden 4 Stunden lang geschüttelt.

[0108] Die Fig. 11 und 12 sind Scanning-Elektronenmikrografien bei 1000X von Fasern von jeweils zwei handelsüblichen Quellen, die eine beträchtliche Fibrillenbildung zeigen, wenn sie durch den vorstehenden Test für die Widerstandsfähigkeit gegen die Fibrillenbildung getestet werden. Die Fig. 11 zeigt eine Lenzing-Lyocell-Faser, die dem Nassabriebtest unterzogen wurde, und die Fig. 12 zeigt eine Tencel<sup>®</sup>-Lyocell-Faser, die dem Nassabriebtest unterzogen wurde. Es ist eine beträchtliche Fibrillenbildung ersichtlich. Im Vergleich sind die Fig. 13 und 14 Scanning-Elektronenmikrografien bei 100X bzw. 1000X einer Probe einer schmelzgeblasenen Faser, hergestellt aus behandeltem Zellstoff wie in Beispiel 10 beschrieben und in ähnlicher Weise dem Nassabriebtest unterzogen. Die Fibrillenbildung ist sehr gering. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass die erfindungsgemäßen Fasern eine etwas geringere Kristallinität und Orientierung aufweisen als solche, die durch die vorhandenen gewerblich üblichen Verfahren erzeugt werden. Die Neigung, ein "frostiges" Aussehen nach der Verwendung anzunehmen, ist bei den Fasern der vorliegenden Erfindung fast vollständig abwesend.

[0109] Lyocell-Fasern der vorliegenden Erfindung, die aus Mutterlaugen hergestellt werden, die aus behandeltem Zellstoff der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, ergeben physikalische Eigenschaften, die sie geeignet machen zur Verwendung in einer Anzahl von Anwendungen auf dem Gebiet von Geweben und Vliesen. Beispiele für die Anwendung in Geweben umfassen Textilien, Stoffe und dergleichen. Die Anwendung in Vliesen umfasst beispielsweise Filtrationsmedien und Absorbentprodukte. Beispiele für die Eigenschaften von Lyocell-Fasern, die durch ein Dry jet/wet-Verfahren aus dem erfindungsgemäßen Zellstoff hergestellt wurden, umfassen: Denier von 0,3 bis 10,0; Zugfestigkeit im Bereich von etwa 10 bis etwa 38 cN/tex trocken und etwa 5 cN/tex nass; Dehnung von etwa 10 bis etwa 25% wenn trocken und etwa 10 bis etwa 35% wenn nass; und einen Ausgangsmodul von weniger als etwa 1500 cN/tex wenn trocken und etwa 250 bis etwa 40 cN/tex wenn nass. Die Fasern wurden hergestellt mittels eines geeigneten Dry jet/wet-Spinnverfahrens des Thüringischen Instituts für Textil- und Kunstschleif-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland.

[0110] Fig. 15 zeigt ein Verfahren zur Herstellung eines selbstgebundenen, nicht-gewebten Lyocell-Materials bzw. Vliesmaterials unter Verwendung eines modifizierten Schmelzblasverfahrens. Eine Cellulosemutterlauge 450 wird zu einem Extruder 452 geschickt und von dort zu dem Extrusionskopf 454. Eine Luftzufuhr 456 wirkt auf die Extrusionsöffnungen ein unter Abzug der Stränge der Mutterlauge 458, wenn sie aus dem Extrusionskopf absteigen. Die Parameter des Verfahrens werden vorzugsweise so gewählt, dass die resultierenden Fasern kontinuierlich statt mit kürzeren Zufallslängen erhalten werden. Die Fasern fallen auf ein endloses, bewegtes, Löcher aufweisendes Band 460, das durch Walzen 462, 464 gestützt und angetrieben wird. Dort bilden sie eine latente, nicht-gewebte Vliesmatte 466. Eine nicht dargestellte Topwalze kann verwendet werden, um die Fasern in engen Kontakt zu pressen und eine Bindung an den Kreuzungspunkten sicherzustellen. Wenn sich die Matte 466 entlang ihres Weges, noch getragen auf dem Band 460 bewegt, wird ein Spray von Regenerierungslösung 468 abwärts durch Sprühhvorrichtungen 470 gerichtet (obwohl eine Sprühhvorrichtung, die nahe an den Strängen der Mutterlauge 458 positioniert ist, ebenfalls wirksam ist). Das regenerierte Produkt 472 wird dann vom Ende des Bandes entfernt, wo es weiter verarbeitet werden kann, z. B. durch weiteres Waschen, Bleichen und Trocknen.

[0111] Fig. 16 stellt ein alternatives Verfahren dar zur Bildung eines selbstgebundenen, nichtgewebten Vlieses unter Verwendung des Zentrifugalspinnens. Eine Mutterlauge 580 von Cellulose wird in eine rasch rotierende Trommel 582 mit zahlreichen Öffnungen 584 in den Seitenwänden geschickt. Latente Fasern 586 werden durch die Öffnungen 584 ausgestoßen und gestreckt oder längengedehnt durch den Luftwiderstand und die Trägheit, die ihnen durch die rotierende Trommel verliehen wird. Sie treffen auf die inneren Seitenwände einer Aufnahmeoberfläche 588 auf, die konzentrisch um die Trommel angeordnet ist. Die Aufnahmevorrichtung kann gegebenenfalls einen konischen (frustokonischen) unteren Anteil 590 aufweisen. Ein Vorhang oder ein Spray der Regenerierungslösung 592 fließt vom Ring 594 um die Wände der Empfangsvorrichtung 588 abwärts, um die Cellulosematte, die auf die Seitenwände der Empfangsvorrichtung aufgefallen ist, teilweise zu koagulieren. Der Ring 594 kann wie dargestellt liegen oder zu einer niedrigeren Position bewegt werden, wenn mehr Zeit für die latenten Fasern zur Selbstbindung zu einem nicht-gewebten Vlies benötigt wird. Das teilweise koagulierte, nicht-gewebte Vlies 596 wird kontinuierlich mechanisch von dem unteren Teil 590 der Empfangsvorrichtung in ein Koagulationsbad 598 im Behälter 600 gezogen. Wenn sich das Vlies längs seines Weges bewegt, kollabiert es von einer zylindrischen Konfiguration zu einer planaren zweifachen nicht-gewebten Struktur. Das Vlies wird innerhalb des Bades gehalten, solange es sich unter den Walzen 602, 604 bewegt. Eine Herausnahmewalze 606 entfernt das nunmehr voll koagulierte Zweifachvlies 608 aus dem Bad. Jede Walze oder alle Walzen 600, 602 oder 604 können angetrieben werden. Das Vlies 608 wird anschließend kontinuierlich einem Wasch- und/oder Bleichvorgang, der nicht dargestellt ist, zugeführt, worauf es anschließend zur Lagerung getrocknet wird. Es kann aufgeschlitzt und zu einer einzigen Schicht eines Vlieses geöffnet oder als Zweischichtmaterial, je nach Wunsch, gehalten werden.

[0112] Außerdem kann der behandelte Zellstoff der vorliegenden Erfindung mittels Techniken, die dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind, zu Folien geformt werden. Ein Beispiel für eine Technik zur Herstellung einer Folie aus den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wird in dem US-Patent Nr. 5 401 447 von Matsui et al. und dem US-Patent Nr. 5 277 857 von Nicholson beschrieben.

[0113] Die folgenden Beispiele dienen nur zur Erläuterung der gegenwärtig in Betracht gezogenen besten Ausführungsformen der Erfindung, ohne eine Beschränkung darzustellen.

#### Beispiel 1

##### Saure Hydrolyse

[0114] Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des Kraft-Zellstoffs NB416 (ein Zellstoff mit einem D.P. von etwa 1400, geeignet für Papier) wurde, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, durch saure Hydrolyse auf folgende Weise verringert. 200 Gramm von niemals getrocknetem NB416-Zellstoff wurden mit 1860 Gramm einer 0,51% Lösung von Schwefelsäure vermischt. Der NB416-Zellstoff hatte einen Cellulosegehalt von 32 Gew.-%, d. h. Cellulose bildete 32% des Gewichts des nassen Zellstoffs, einen durchschnittlichen D.P. der Cellulose von etwa 1400 und einen Gehalt an Hemicellulose von  $13,6\% \pm 0,7\%$ . Die Lösung der Schwefelsäure wurde bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten, bevor sie mit dem Zellstoff NB416 vermischt wurde. Der Zellstoff und die Säure wurden 1 Stunde in einem Kunststoffbecher vermischt, der in ein Wasserbad eingesetzt wurde, das bei der Temperatur des Gemischs aus Zellstoff und Säure im Bereich von  $83^{\circ}\text{C}$  bis  $110^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde. Nach 1 Stunde wurde das Gemisch von Säure und Zellstoff aus dem Wasserbad entfernt, auf ein Filtersieb gegossen und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des behandelten Zellstoffs im Bereich von pH 5 bis pH 7 lag. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des mit Säure behandelten Zellstoffs war 665, der Hemicellulosegehalt betrug  $14,5 \pm 0,7\%$  und die Kupferzahl war 1,9.

## Beispiel 2

## Verringerung der Kupferzahl durch Behandeln mit Natriumborhydrid

[0115] Der durchschnittliche D.P. einer Probe von niemals getrocknetem Kraft-Zellstoff NB416 wurde durch saure Hydrolyse verringert und die Kupferzahl des mit Säure behandelten Zellstoffs wurde anschließend durch Behandeln mit Natriumborhydrid in folgender Weise verringert. 422 Gramm von niemals getrocknetem Zellstoff NB416 wurden in einen Kunststoffbecher eingebracht, der 3600 Gramm einer 2,5% Lösung von Schwefelsäure enthielt, die auf eine Temperatur von 91°C vorerwärmt war. Der Zellstoff hatte einen Cellulosegehalt von 32 Gew.-%, der durchschnittliche D.P. der Cellulose des Zellstoffs betrug 1400 und der Gehalt der Hemicellulose des Zellstoffs war 13,6% ± 0,7%. Die Kupferzahl des NB416 war etwa 0,5. Das Gemisch von Säure und Zellstoff wurde in einen Ofen eingesetzt und bei einer Temperatur von 98°C während 2 Stunden inkubiert. Nach 2 Stunden wurde das Gemisch aus Säure und Zellstoff aus dem Ofen entfernt und bei Raumtemperatur zur Kühlung auf eine Temperatur von 61°C gehalten und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des behandelten Zellstoffs im Bereich von pH 5 bis pH 7 lag. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des mit Säure behandelten Zellstoffs betrug 590, und der Gehalt an Hemicellulose des mit Säure behandelten Zellstoffs betrug 14,1% ± 0,7%. Die Kupferzahl des mit Säure behandelten Zellstoffs war 2,4.

[0116] Der mit Säure behandelte Zellstoff wurde nach dem Waschen mit destilliertem Wasser getrocknet und der getrocknete Zellstoff wurde mit Natriumborhydrid behandelt, um die Kupferzahl zu verringern. 100 Gramm des trockenen, mit Säure behandelten Zellstoffs wurden zu destilliertem Wasser gefügt, das 1 Gramm Natriumborhydrid gelöst enthielt. Das Gesamtvolumen des Zellstoffs, der mit der Natriumborhydridlösung vermischt war, betrug 3 Liter. Der Zellstoff wurde in der Natriumborhydridlösung 3 Stunden bei Raumtemperatur (18°C bis 24°C) gerührt. Der Zellstoff wurde dann mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Zellstoffs im Bereich von pH 5,0 bis pH 7,0 lag, und der Zellstoff wurde dann getrocknet. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des mit Borhydrid behandelten Zellstoffs war 680, und die Kupferzahl des mit Borhydrid behandelten Zellstoffs war 0,6. Die Kupferzahl wurde bestimmt unter Verwendung des Weyerhaeuser-Tests Nr. PPD3.

[0117] Obwohl in dem vorstehenden Beispiel der mit Säure behandelte Zellstoff vor der Behandlung mit Borhydrid getrocknet wurde, kann ein niemals getrockneter Zellstoff mit Natriumborhydrid behandelt werden, um die Kupferzahl zu verringern. Andere Verfahrensbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur und Konsistenz des Zellstoffs können zur Erzielung gewünschter Ergebnisse eingestellt werden.

## Beispiel 3

## Verringerung der Kupferzahl durch Behandeln mit Natriumhydroxid

[0118] 60 Gramm des trockenen, mit Säure behandelten Zellstoffs von Beispiel 1 wurden mit einer 1,38% wässrigen Lösung von Natriumhydroxid vermischt. Das Volumen des Gemischs aus Zellstoff und Natriumhydroxid betrug 2 Liter. Das Gemisch aus Zellstoff und Natriumhydroxid wurde in einem Ofen einer Temperatur von 70°C während 2 Stunden inkubiert und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert im Bereich von pH 5,0 bis pH 7,0 lag. Die Kupferzahl des mit Natriumhydroxid behandelten Zellstoffs war 1,1. Die Kupferzahl des mit Säure behandelten Zellstoffs vor der Behandlung mit Natriumhydroxid betrug 1,9.

## Beispiel 4

## Dampfbehandlung des Zellstoffs

[0119] Der durchschnittliche D.P. der Cellulose von niemals getrocknetem Kraft-Zellstoff NB416 wurde verringert, ohne den Hemicellulosegehalt wesentlich zu verringern, durch Dampfbehandlung in folgender Weise. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des als Ausgangsmaterial verwendeten Zellstoffs NB416 war etwa 1400 und der Hemicellulosegehalt war 13,6%. 350 Gramm von niemals getrocknetem Kraft-Zellstoff NB416 wurden durch Zusatz von Schwefelsäure auf den pH-Wert 2,5 eingestellt. Die Konsistenz des angesäuerten Zellstoffs betrug 25% bis 35%, d. h. 25% bis 35% des Volumens des angesäuerten Zellstoffs waren Zellstoff und der Rest bestand aus Wasser. Der angesäuerte Zellstoff wurde in ein Dampfgefäß gefügt. Der Dampfdruck wurde auf zwischen 185 bis 225 psig innerhalb von 2 Sekunden eingestellt und der Zellstoff wurde in diesem Druckbereich während 2 Minuten gehalten. Nach der Behandlung mit Dampf war die Viskosität, gemessen durch den Kugelfalltest 23 cP (centiPoise), was einem durchschnittlichen D.P. der Cellulose des Zellstoffs von etwa 700 entsprach. Die Ausbeute des mit Dampf behandelten Zellstoffs betrug 99% ± 1%. Die extrem hohe Ausbeute des vorstehenden Dampfbehandlungsverfahrens zeigt an, dass fast kein Zellstoffmaterial (weniger als 1,1%), einschließlich der Hemicellulose, während der Dampfbehandlung verloren gegangen war.

## Beispiel 2

## Carboxylgruppengehalt von mit Säure behandeltem Zellstoff

[0120] 422 Gramm niemals getrockneter Zellstoff NB416 wurden sauer in 5% Schwefelsäure bei 93°C während 3 Stunden nach der Verfahrensweise, wie in Beispiel 2 beschrieben, hydrolysiert. Der sauer hydrolysierte Zellstoff wurde mit Natriumborhydrid, wie in Beispiel 2 beschrieben, behandelt. Der Carboxylgehalt des behandelten Zellstoffs betrug 11,1 µmol/g und die Cuen-Viskosität betrug 315 ml/g. Sowohl der Carboxylgruppengehalt als auch die Viskosität wurden mittels eigener Assays des Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland, gemessen.

## Beispiel 6

## Zeit zur Auflösung von mit Säure oder Dampf behandeltem Zellstoff in einem tertiären Aminlösungsmittel

[0121] Der Effekt der Behandlung mit Säure oder Dampf auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Zellstoff NB416 in NMMO wurde auf folgende Weise bewertet. 2,5 Kilogramm getrockneter NB416 wurden mit einer 5,3% Lagerlösung von Schwefelsäure auf ein Gesamtvolumen von 13,5 Liter vermisch. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des als Ausgangsmaterial verwendeten Zellstoffs NB416 betrug etwa 1400 und der Hemicellulosegehalt lag bei 13,6%. Die Säure wurde auf 92°C vorerwärmt und das Gemisch aus Säure plus Zellstoff wurde auf 90°C erwärmt, bevor es in einem Ofen bei 73°C bis 91°C während 2 Stunden inkubiert wurde. Der mit Säure behandelte Zellstoff wurde anschließend gewaschen, bis der pH-Wert des behandelten Zellstoffs im Bereich von pH 5,0 bis pH 7,0 lag. Die Kupferzahl des behandelten Zellstoffs wurde durch Behandeln mit Natriumborhydrid verringert. Die Kupferzahl des mit Säure behandelten Zellstoffs war 2,45, die durch die Behandlung mit Borhydrid auf 1,2 verringert war. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des behandelten Zellstoffs nach der Behandlung mit Säure und Borhydrid war 570.

[0122] Die Zeit zur Auflösung des mit Dampf behandelten Zellstoffs von Beispiel 4 wurde ebenfalls gemessen. Die Viskosität des mit Dampf behandelten Zellstoffs betrug 23 cP. Die mit Säure behandelten und mit Dampf behandelten Zellstoffe wurden separat in NMMO bei 80°C bis 100°C gelöst unter Bildung einer 0,6% Lösung von Cellulose, wobei minimal gerührt wurde. Die Zeit zur vollständigen Auflösung der Zellstoffe wurde durch Lichtmikroskopie bei einer Vergrößerung von 40X bis 70X beobachtet. Die Zeiten zur vollständigen Auflösung des mit Säure behandelten und mit Dampf behandelten Zellstoffs sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Zum Vergleich zeigt die Tabelle auch die Auflösungszeit von nicht-behandeltem NB416 (NB416).

TABELLE 1

Zellstoff	Zeit zur vollständigen Auflösung
NB416	> 1,6 Stunden
Mit Säure behandelter NB416	15 Minuten
Mit Dampf behandelter Zellstoff NB416	1 Stunde

## Beispiel 7

## Durchschnittliche Anzahl von gelatinösen Teilchen, die in mit Säure behandeltem Zellstoff gefunden wurden

[0123] Die Anzahl von gelatinösen Teilchen, die in dem gelösten, mit Säure behandelten Zellstoff, hergestellt wie in Beispiel 6 beschrieben, vorhanden waren, wurde gemessen unter Verwendung eines eigenen Laser-Scattering-Assays des Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland. Die Ergebnisse des Assays sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Gesamter Teilchengehalt an mit Säure behandeltem Zellstoff	10-104 ppm
Prozentsatz an Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 12 Mikron	20-50 %
Prozentsatz an Teilchen mit einem Durchmesser im Bereich von 12-40 Mikron	40-50 %
Prozentsatz von Teilchen mit einem Durchmesser von größer als 40 Mikron	3-20 %

## Beispiel 8

## Physikalische Eigenschaften des mit Säure behandelten Zellstoffs

[0124] Kraft-Zellstoff NB416 wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, hydrolysiert. Die Tabelle 3 zeigt verschiedene physikalische Eigenschaften des Zellstoffs NB416 und von Bögen an, die aus dem Zellstoff NB416 hergestellt wurden und zwar vor und nach der Behandlung mit Säure. Die analytischen Methoden sind eigene Testmethoden von Weyerhaeuser.

TABELLE 3

Analytische Methode	Eigenschaft	NB416	NB416 mit Säure behandelt
P-045-1	Basisgewicht (g/m <sup>2</sup> )	64,79	65,59
P-045-1	Caliper (mm)	0,117840	0,11046
P-360-1	Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	549,916	593,973
P-360-1	Schüttdichte (cm <sup>3</sup> /g)	1,81879	1,68409
P-076-0	Mullen Burst-Index (KN/g)	2,1869	1,1095
P-326-4	Reißindex, einlagig, (mNm <sup>2</sup> /g)	14,484	3,0500
P-340-4	Faserlänge (mm)	1,27/2,64/3,32	1,09/2,47/3,15
W-090-3	Feinstoffe, Längengewicht (% der Fasern mit einer Länge von < 0,2 mm)	4,1	3,0
W-090-3	Grobheit (mm/100 Meter)	23,1	22,2
W-090-3	Faser (X 10 <sup>6</sup> )	3,5	4,2
W-105-3	Freiheitsgrad (ml)	73,5	760

[0125] Die in der Tabelle 3 angegebenen Daten zeigen, dass beim Formen von erfindungsgemäß mit Säure behandeltem Zellstoff zu einer Folie die Folie einen wesentlich geringeren Mullen Burst-Index und Tear-Index aufweist im Vergleich mit dem unbehandelten Zellstoff. Dem entsprechend können Folien aus mit Säure behandeltem Zellstoff leichter zu kleinen Fragmenten gebrochen werden, wodurch die Auflösung des behandelten Zellstoffs in einem Lösungsmittel, wie NMMO, erleichtert wird. Es ist zweckmäßig, so wenig Kraft wie möglich zum Zerbrechen der behandelten Zellstoffbahnen aufzuwenden, da die Anwendung einer hohen Brech- oder Druckkraft ausreichend Wärme erzeugt, um eine Verhornung des behandelten Zellstoffs zu bewirken, d. h. eine Härtung des behandelten Zellstoffs am Ort des Drucks, wodurch relativ unlösliche Teilchen an behandeltem Zellstoff gebildet werden, die die Öffnungen, durch die der gelöste behandelte Zellstoff zur Bildung von Lyocell-Fasern ausgedrückt wird, verstopfen können.

[0126] Die Faserlänge wird durch eine Reihe von drei Werten in Tabelle 3 dargestellt. Der erste Wert ist das arithmetische Mittel des Werts der Faserlänge; der zweite Wert ist das Längen-Gewichts-Mittel des durchschnittlichen Werts für die Faserlänge, und der dritte Wert ist das Gewichts-Gewichts-Mittel des Faserlängenwerts. Die in der Tabelle 3 aufgeführten Daten zeigen, dass die Faserlänge durch die Säurebehandlung nicht wesentlich verringert wird.

[0127] Der Feinstoffgehalt wird dargestellt als der Wert des Prozentsatzes des Längengewichts für den Prozentsatz an Zellstofffasern mit einer Länge von weniger als 0,2 mm. Die in der Tabelle 3 zusammengestellten Daten zeigen, dass die Säurebehandlung des Zellstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung zu einem behandelten Zellstoff mit einem Feinstoffgehalt führt, der vergleichbar dem von nicht-behandeltem Zellstoff ist. Ein geringer Gehalt an Feinstoffen ist günstig, da der mit Säure behandelte und gewaschene Zellstoff rascher drai-

niert wird, wenn er auf einem Maschensieb vor der Formung zu einer Folie besprüht wird. Es werden Zeit und Geld bei dem Verfahren zur Folienbildung eingespart. Es ist auch zweckmäßig, einen mit Säure behandelten Zellstoff herzustellen, der einen verringerten D.P. der Cellulose aufweist, ohne dass die Faserlänge des Zellstoffs wesentlich reduziert wird, da es schwierig ist, eine Folie aus behandeltem Zellstoff herzustellen, wenn die Faserlänge im Vergleich mit nicht-behandeltem Zellstoff wesentlich verringert wurde.

#### Beispiel 9

Gehalt eines mit Säure behandelten Zellstoffs der vorliegenden Erfindung an Übergangsmetallen

[0128] Der mit Säure behandelte Zellstoff gemäß der vorliegenden Erfindung führt zu einem behandelten Zellstoff mit einem niedrigen Gehalt an Übergangsmetall, wie hier als Beispiel dargestellt, 2,5 Kilogramm getrockneter Zellstoff FR-416 (hergestellt von der Weyerhaeuser Corporation, Zellstoff für Papierherstellung geeignet) wurden in einem Kunststoffbehälter abgelagert, der 16 Liter 1,3% Lösung von Schwefelsäure enthielt, die auf eine Temperatur von 91°C vorerwärmt worden war. Der Zellstoff hatte einen durchschnittlichen D.P. der Cellulose von 1200 und der Gehalt des Zellstoff an Hemicellulose war  $13,6\% \pm 0,7\%$ . Die Kupferzahl des FR-416 lag bei 0,5. Das Gemisch von Säure und Zellstoff wurde in einen Ofen eingesetzt und bei einer Temperatur von etwa 90°C während 2 Stunden inkubiert. Nach 2 Stunden wurde das Gemisch aus Säure und Zellstoff aus dem Ofen entfernt und anschließend wurde das Wasser abdestilliert, bis der pH-Wert des behandelten Zellstoffs im Bereich von pH 5 bis pH 7 lag. Der nasse, mit Säure behandelte Zellstoff wurde dann mit 0,5% Natriumborhydrid während etwa 3 Stunden behandelt und mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert im Bereich von pH 5 bis pH 7 lag. Der durchschnittliche D.P. der Cellulose des mit Säure behandelten und mit Borhydrid verringerten Zellstoffs betrug 690, und der Gehalt an Hemicellulose des mit Säure behandelten und mit Borhydrid verringerten Zellstoffs betrug  $14,1\% \pm 0,7\%$ . Die Kupferzahl des mit Säure behandelten und mit Borhydrid behandelten Zellstoffs war 0,9.

[0129] Der Kupfer- und Eisengehalt des behandelten Zellstoffs wurde gemessen unter Verwendung des Weyerhaeuser-Tests AM5-PULP-1/6010. Der Kupfergehalt des mit Säure behandelten und mit Borhydrid reduzierten Zellstoffs war weniger als 0,3 ppm und der Eisengehalt des mit Säure behandelten und mit Borhydrid verringerten Zellstoffs war weniger als 1,3 ppm. Der Siliziumdioxidgehalt des mit Säure behandelten und Borhydrid verringerten Zellstoffs lag bei 6 ppm, gemessen unter Verwendung des Weyerhaeuser-Tests AM5-ASH-HF/FAA.

#### Beispiel 10

Bildung von Lyocell-Fasern gemäß der Erfindung durch Schmelzblasen

[0130] Eine Mutterlauge aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde in folgender Weise hergestellt. 2300 Gramm trockener Kraft-Zellstoff NB416 wurden mit 1,4 Kilogramm einer 5,0% Lösung von  $H_2SO_4$  in einem Kunststoffbehälter vermischt. Die Konsistenz des Zellstoffs betrug 92%. Der durchschnittliche D.P. des niemals getrockneten NB416 vor der Behandlung mit Säure war 1400, der Gehalt an Hemicellulose war 13,6% und die Kupferzahl war 0,5. Das Gemisch aus Zellstoff und Säure wurde bei einer Temperatur von 97°C während 1,5 Stunden gehalten und anschließend während etwa 2 Stunden bei Raumtemperatur gekühlt und mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 7,0 lag. Der durchschnittliche D.P. des mit Säure behandelten Zellstoffs war etwa 600, gemessen nach der Methode ASTM D 1795-62 und der Gehalt an Hemicellulose war etwa 13,8% (d. h. der Unterschied zwischen dem experimentell gemessenen D.P. des mit Säure behandelten Zellstoffs und dem des nicht-behandelten Zellstoffs war statistisch nicht signifikant). Die Kupferzahl des mit Säure behandelten Zellstoffs war etwa 2,5.

[0131] Der mit Säure behandelte Zellstoff wurde getrocknet und ein Teil wurde in NMMO gelöst. 9 Gramm des getrockneten, mit Säure behandelten Zellstoffs wurden in einem Gemisch von 0,025 Gramm Propylgallat, 61,7 Gramm 97% NMMO und 21,3 Gramm 50% NMMO gelöst. Der Kolben, der das Gemisch enthielt, wurde in ein Ölbad bei etwa 120°C getaucht, ein Rühren wurde eingesetzt und es wurde etwa 0,5 Stunden bis zur Auflösung des Zellstoffs weiter gerührt.

[0132] Die resultierende Mutterlauge wurde bei etwa 120°C gehalten und in einen Laboratoriums-Schmelzblasenkopf mit einer einzigen Öffnung beschickt. Der Durchmesser an der Öffnung des Düsentails betrug 483 µm und seine Länge etwa 2,4 mm, ein L/D-Verhältnis von 5. Eine entfernbare koaxiale Kapillare, die unmittelbar über der Öffnung lag, hatte einen Durchmesser von 685 µm und eine Länge von 80 mm, ein VD-Verhältnis von 116. Der eingeschlossene Winkel der Übergangszone zwischen der Öffnung und der Kapillare betrug etwa 118°. Öffnungen zum Austritt von Luft waren Schlitz parallel zur Öffnung, die äquidistant zwischen diesen lagen. Die Breite des Luftspalts betrug 250 µm und die Gesamtbreite am Ende des Nasenstücks war 1,78 mm. Der Winkel zwischen den Luftspalten und der Zentrallinie der Kapillare und der Düse war 30°. Die Mutterlauge

wurde in den Extrusionskopf mittels einer durch Schrauben angetriebenen Verdrängungskolbenpumpe geschickt. Die Luftgeschwindigkeit wurde mit einem Heißdraht-Instrument als 3660 m/min gemessen. Die Luft wurde innerhalb des elektrisch geheizten Extrusionskopfs auf 60–70°C am Austrittspunkt erwärmt. Die Temperatur in der Kapillare ohne Mutterlaue lag bei etwa 80°C am Einlass bis etwa 140°C unmittelbar vor dem Auslass des Düsentells. Es war nicht möglich, die Temperatur der Mutterlaue in der Kapillare und der Düse unter den Arbeitsbedingungen zu messen. Wenn ausgeglichene Strömungsbedingungen erzielt waren, wurde eine kontinuierliche Faser aus jeder der Mutterlaugen gebildet. Die Durchsätze variierten etwas bei dem Versuch, gleichmäßige Faserdurchmesser mit jeder Mutterlaue zu erhalten, sie lagen jedoch alle bei größer als etwa 1 Gramm Mutterlaue pro Minute. Die Faserdurchmesser variierten zwischen etwa 9–14 µm unter optimalen Laufbedingungen.

[0133] Ein feines Wasserspray wurde auf die absteigende Faser an einem Punkt etwa 200 mm unter dem Extrusionskopf gesprüht und die Faser wurde auf einer Walze aufgenommen, die mit einer Oberflächengeschwindigkeit von etwa 1/4 der linearen Geschwindigkeit der absteigenden Faser betrieben wurde.

[0134] Eine kontinuierliche Faser im Baumwoll-Denier-Bereich konnte nicht gebildet werden, wenn der Kapillarteil des Kopfs entfernt wurde. Die Kapillare scheint sehr wichtig zur Bildung von kontinuierlichen Fasern und bei der Verringerung des Düsen-Anschwellens zu sein.

[0135] Es versteht sich, dass die Denier-Zahl der Faser von zahlreichen steuerbaren Faktoren abhängt. Unter diesen sind der Feststoffgehalt der Lösung, der Druck der Lösung und die Temperatur am Extruderkopf, der Düsendurchmesser, der Luftdruck und andere Variable dem Fachmann der Schmelzblastechnologie bekannt. Lyocell-Fasern mit Denier-Zahlen im Baumwollfaserbereich (etwa 10–20 µm Durchmesser) wurden leicht und konsistent hergestellt durch das Schmelzblasen bei Durchsatzraten von größer als etwa 1 g/min Mutterlaue pro Öffnung. Eine Faser von 0,5 Denier entspricht einem durchschnittlichen Durchmesser (geschätzt auf der Basis von äquivalenten kreisförmigen Querschnittsflächen) von etwa 7–8 µm.

[0136] Die schmelzgeblasenen Fasern wurden durch Röntgenstrahlenanalyse untersucht, um den Grad der Kristallinität und den Typ der Kristallinität festzustellen. Vergleiche wurden auch mit einigen anderen Cellulosefasern durchgeführt, wie in der folgenden Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4  
Kristalleigenschaften verschiedener Cellulosefasern

Fasern	Lyocell erfindungs- gemäß	Tencel <sup>(R)</sup>	Baumwolle
Kristallinitätsindex	67 %	70 %	85 %
Kristallit	Cellulose II	Cellulose II	Cellulose II

[0137] Bei der Messung der Zugfestigkeit der einzelnen Fasern traten Schwierigkeiten und Variabilitäten auf, so dass die in der folgenden Tabelle (Tabelle 5) angegebenen Werte für die Zähigkeit geschätzte Werte sind. Auch hier werden die erfindungsgemäßen Fasern mit einer Anzahl anderer Fasern, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, verglichen.

TABELLE 5  
Messung der physikalischen Eigenschaften der Fasern

Fasern	Baum- wolle	So.Pine	Rayon <sup>(1)</sup>	Seide	Schmelzgebla- sene Lyocell <sup>(2)</sup>	Tencel
Typische Län- ge, cm	4	0,35	40	>104	kontinuierlich	variabel
Typischer Durchmesser, µm	20	40	16	10	9-15	12
Zähigkeit g/d	2,5-3,0	-	0,7-3,2	2,8-5,2	2-3	4,5-5,0

<sup>(1)</sup>Viskoseverfahren

<sup>(2)</sup> Hergestellt aus mit Säure behandeltem Zellstoff des Beispiels 10 mit einem D.P. von 600.

## Beispiel 11

Herstellung von erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern nach einem Trocken-Jet/Nass-Verfahren

[0138] Eine Mutterlauge wurde aus dem mit Säure behandelten Zellstoff der vorliegenden Erfindung hergestellt (Gehalt an Hemicellulose 13,5% und durchschnittlicher D.P. der Cellulose 600). Der behandelte Zellstoff wurde in NMMO gelöst und durch ein Trocken-Jet/Nass-Verfahren zu Fasern gesponnen, wie im US-Patent Nr. 5 417 909 beschrieben, auf das hier Bezug genommen wird. Das Trocken-Jet/Nass-Spinnverfahren wurde durchgeführt vom Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, D-07407 Rudolstadt, Deutschland. Die Eigenschaften der durch das Trocken-Jet/Nass-Verfahren hergestellten Fasern sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, die auch die Eigenschaften der folgenden Fasertypen zum Vergleich zeigt: Lyocell-Fasern, hergestellt durch Schmelzblasen (hergestellt aus der Mutterlauge von Beispiel 10); Rayon und Baumwolle.

TABELLE 6  
Struktur und Eigenschaften vom Trocken-Jet/Nass-Fasern

Eigenschaft	Lyocell-Zentrifugal	Lyocell-Schmelzblasen	Lyocell-(Trocken-Jet/Nass)	Rayon	Baumwolle	Tencel <sup>®</sup>
Kristallinitäts-Index	67 %	67-73 %	-	35-40 %	85 %	70-78 %
Orientierung (Doppelbeugung)	0,039	0,026-0,04	-	0,026-0,032	0,044	0,046-0,051
Festigkeit (g/d)	2,1	2-3	37,5 cN/tex	0,7-3,2	2,5-3,0	4,5-5,0
Trocken-dehnung	-	10 %	14,0 %	20-25 %	10 %	14-16 %
Wasseraufnahme		115 %				72 %

## Beispiel 12

Durchschnittlicher D.P. der Cellulose von schmelzgeblasenen erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern

[0139] Schmelzgeblasene Lyocell-Fasern wurden nach Beispiel 10 hergestellt aus dem mit Säure behandelten Zellstoff des Beispiels 10, und der durchschnittliche D.P. der Cellulose der schmelzgeblasenen Fasern wurde gemessen unter Verwendung des Tests ASTM D 1795-62. Die in der Tabelle 7 dargestellten Daten zeigen, dass der durchschnittliche D.P. der Cellulose der Lyocell-Fasern etwa 10% geringer ist als der durchschnittliche D.P. der Cellulose des behandelten Zellstoffs.

TABELLE 7  
Durchschnittlicher D.P. der Cellulose von schmelzgeblasenen Lyocell-Fasern

	Durchschnittlicher D.P. Cellulose
Behandelter Zellstoff	600
Fasern	520

## Beispiel 13

Gehalt an Hemicellulose von erfindungsgemäßen schmelzgeblasenen Lyocell-Fasern

[0140] Schmelzgeblasene Lyocell-Fasern wurden nach Beispiel 10 hergestellt aus dem mit Säure hydrolysierten Zellstoff NB416 des Beispiels 10, und der Hemicellulosegehalt der schmelzgeblasenen Fasern wurde gemessen unter Verwendung eines eigenen Zuckeranalysetests von Weyerhaeuser. Die in der Tabelle 8 zu-



sammengestellten Daten zeigen, dass der Hemicellulosegehalt der Lyocell-Faser etwa 20% geringer ist als der Hemicellulosegehalt der Cellulose des Zellstoffs.

TABELLE 8  
Hemicellulose von Lyocell-Fasern

	Gew.-% Hemicellulose
Behandelter Zellstoff	13,0
Fasern	10,0

#### Beispiel 14

##### Reflexionsgrad von erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern

[0141] Die kieselige Oberfläche der bevorzugten erfindungsgemäßen Fasern, die durch Schmelzblasen und Zentrifugalspinnen hergestellt wurden, führt zu einem wünschenswerten niedrigeren Glanz, ohne dass jegliche interne Glanz entfernende Mittel zugesetzt werden müssen. Zwar ist Glanz oder Luster eine schwierig zu messende Eigenschaft, jedoch ist der folgende Test ein Beispiel für die Unterschiede zwischen einer Probe einer schmelzgeblasenen Faser, die unter Verwendung der mit Säure behandelten Mutterlauge von Beispiel 10 hergestellt wurde und Tencel<sup>®</sup>, eine handelsübliche Lyocell-Faser, hergestellt von Courtaulds.

[0142] Kleine nasse geformte Handbögen wurden aus Beispielen der Fasern hergestellt und die Reflexionsfähigkeit wurde gemäß TAPPI-Testmethode T480-om-92 bestimmt. Der Reflexionsgrad des aus schmelzgeblasener Lyocell-Faser der Erfindung hergestellten Handbogens betrug 5,4%, wohingegen der Reflexionsgrad des Handbogens, hergestellt aus Tencel<sup>®</sup> 16,9% betrug.

#### Beispiel 15

##### Kapazität der erfindungsgemäßen Lyocell-Fasern zur Absorption von Farbstoff

[0143] Die erfindungsgemäßen Fasern haben eine ungewöhnliche und sehr unerwartete Affinität für Direktfarbstoffe gezeigt. Proben der schmelzgeblasenen Fasern, hergestellt aus der mit Säure behandelten Mutterlauge des Beispiels 10 wurde kandierte. Diese wurden in Farbbäder eingesetzt, die Congo Red, Direct Blue 80, Reactive Blue 52 und Chicago Sky Blue 6B enthielten, zusammen mit Proben von ungefärbten handelsüblichen Lyocell-Fasern, Tencel<sup>®</sup>-Fasern und Lenzing-Lyocell-Fasern. Die Farbsättigung der gefärbten, schmelzgeblasenen Fasern war hervorstechend im Vergleich mit der von Tencel<sup>®</sup>-Fasern und Lenzing-Lyocell-Fasern, die zum Vergleich verwendet wurden. Es scheint, dass die quantitative Übertragung des Farbstoffs auf die Faser mit den erfindungsgemäßen Fasern möglich ist.

#### Beispiel 16

##### Garn, hergestellt aus den schmelzgeblasenen Lyocell-Fasern der vorliegenden Erfindung

[0144] Fasern, hergestellt aus der mit Säure behandelten Mutterlauge des Beispiels 10 mit 600 D.P., wurden von einer Aufnahmewalze entfernt und mit der Hand zu Proben von 38–40 mm Stapellänge geschnitten. Die resultierenden Faserbündel wurden mit der Hand geöffnet zur Herstellung von Fluffs, die für das Kardieren geeigneter waren. Die Faserbündel wurden zu einer Matte angeordnet, die etwa 225 mm breit, 300 mm lang und 25 mm dick waren. Diese Matte wurde in die hintere Seite einer Full Size-Baumwoll-Kardierungsvorrichtung beschickt, die zur Verarbeitung von Baumwolle ohne Druck auf den Brechwalzen eingestellt war. Unter Verwendung eines modifizierten Beschickungskastens wurde das Kardierungsvorband in zwölf Stücken gleicher Länge angeordnet. Da das Gewicht des Vorbandes ziemlich gering war, wurde dieses auf dem Zugrahmen ausgeglichen. Zwei Sets von Zug-Vorbandern wurden von dem Kardierungs-Vorband verarbeitet. Diese Sets wurden in gleiche Längen gebrochen und auf den Beschickungskasten gesetzt. Dieser vermischte das produzierte Vorband zum One-Finish-Vorband. Eine Rotor-Spinnmaschine wurde zur Verarbeitung des Finish-Vorbandes zu Garn verwendet. Die Rotorgeschwindigkeit betrug 60 000 Upm mit einer 8 000 Upm-Geschwindigkeit der Kombinationswalze. Die Garnzahlungs erfolgte zwischen 16/1 und 20/1. Die Vorrichtung wurde auf eine Mehrfachgarnndrehung von 4,00 eingestellt. Das Garn wurde später erfolgreich mit einer Fault Analysis-Knittervorrichtung mit einem 76 mm-Zylinder gestrickt.

## Beispiel 17

## Verringerung der Kupferzahl durch Behandeln mit Bleichmitteln

[0145] Die Kupferzahl des mit Säure behandelten erfindungsgemäßen Zellstoffs wurde verringert durch Behandeln mit Bleichmitteln, wie hier beschrieben. 2,5 Kilogramm luftgetrockneter neuer Zellstoff NB416 (Hemicellulosegehalt von 15,9%, wie bestimmt unter Verwendung einer eigenen Zuckeranalysen-Testvorrichtung von Weyerhaeuser) wurden mit 14 Liter 5%  $H_2SO_4$  vermischt und 3 Stunden bei 89°C inkubiert, und anschließend auf etwa 60°C gekühlt. Der mit Säure behandelte Zellstoff (Hemicellulosegehalt von 15,4%, bestimmt unter Verwendung eines eigenen Zuckeranalysetests von Weyerhaeuser) wurde anschließend gewaschen, bis der pH-Wert im Bereich von pH 5-7 lag. Der mit Säure behandelte Zellstoff wies einen durchschnittlichen D.P. von 399 (bestimmt unter Verwendung der TAPPI-Methode T230) und eine Kupferzahl von 3,3 (bestimmt nach dem Weyerhaeuser-Test Nr. PPD-3) auf. Die Kupferzahl von Proben des vorstehenden, mit Säure behandelten Zellstoffs wurde unter Verwendung von drei verschiedenen Bleichmitteln, wie hier beschrieben, verringert.

[0146] Der mit Säure behandelte vorstehend beschriebene Zellstoff (mit einer Kupferzahl von 3,3 und einem durchschnittlichen D.P. von 399) wurde im Ofen getrocknet und 13 Gramm des im Ofen getrockneten, mit Säure behandelten Zellstoffs wurden mit einer Lösung von 1,0% NaOCl (Natriumhypochlorit) und 0,5% NaOH bei einer Temperatur von 45°C während 3 Stunden getrocknet. Der mit NaOCl behandelte Zellstoff hatte eine Kupferzahl von 1,6 und einen durchschnittlichen D.P. von 399 (bestimmt unter Verwendung der TAPPI-Methode T230).

[0147] 50 Gramm des luftgetrockneten, mit Säure behandelten Zellstoffs von Beispiel 6 (mit einer Kupferzahl von 2,2 und einem durchschnittlichen D.P. von etwa 520) wurden mit 500 ml einer Lösung von 1,6% Borol bei einer Temperatur von 60°C während 2 Stunden vermischt. Borol ist eine 50% NaON-Lösung, die 12% Natriumborhydrid enthält. Der mit Borol behandelte Zellstoff wies eine Kupferzahl von 0,86 auf, während der durchschnittliche D.P. des Zellstoffs etwa 600 betrug (der Cellulose-D.P. wurde unter Verwendung der TAPPI-Methode T230 bestimmt).

## Beispiel 18

Thermische Lösungsstabilität von Zellstoff mit oder ohne Behandlung mit  $NaBH_4$ 

[0148] Die Wirkung der Verringerung der Kupferzahl von mit Säure behandeltem Zellstoff der Erfindung auf die thermische Stabilität einer Lösung des mit Säure behandelten Zellstoffs in NMMO wurde in folgender Weise bestimmt. Mit Säure behandelter Zellstoff von Beispiel 17 mit einer Kupferzahl von 3,3 wurde mit 1%  $NaBH_4$  gemäß Beispiel 2 behandelt. Die Kupferzahl des mit Borhydrid behandelten Zellstoffs betrug 1,0 (gemessen unter Verwendung des Weyerhaeuser-Tests PPD-3), und der durchschnittliche D.P. des mit Borhydrid behandelten Zellstoffs war 418. Eine 4,6% Lösung des mit Borhydrid behandelten Zellstoffs (mit einer Kupferzahl von 1,0) wurde in NMMO hergestellt. In gleicher Weise wurde eine 4,5% Lösung des mit Säure behandelten Zellstoffs (mit einer Kupferzahl von 3,3) aus Beispiel 17 in NMMO hergestellt. In beiden Fällen wurden die Lösungen bei 98°C bereitet. Zu den Lösungen wurde kein Antioxidationsmittel gefügt.

[0149] Die Lösungsviskosität jeder der zwei Lösungen von Zellstoff wurde gemessen unter Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters während eines Zeitraums von etwa 3 Stunden (Schergeschwindigkeit: 100 U/min). Die Kurven, die die Lösungsviskosität gegen die Auflösungszeit für jeden der zwei Typen der Zellstofflösungen zeigen, sind in der Fig. 17 dargestellt und demonstrieren, dass der mit Borhydrid behandelte Zellstoff (obere Grafik der Fig. 17) eine höhere thermische Stabilität aufweist als der gleiche mit Säure behandelte Zellstoff ohne Behandlung mit Borhydrid (untere Grafik der Fig. 17).

[0150] Die Ergebnisse zeigen, dass die Verringerung der Kupferzahl von erfindungsgemäßem, mit Säure behandeltem Zellstoff vor dem Auflösen des behandelten Zellstoffs in NMMO unter Bildung einer Mutterlauge die thermische Stabilität der Mutterlauge verbessert.

## Patentansprüche

1. Zellstoff, der umfasst;  
einen behandelten Kraftzellstoff, der aufweist;  
(a) mindestens 7 Gew.-% Hemicellulose;  
(b) Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ungefähr 200 bis ungefähr 1 100; und  
(c) eine Kupferzahl von weniger als ungefähr 2,0.
2. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der genannte, behandelte Kraftzellstoff aus Holz erzeugt wird,

3. Zellstoff nach Anspruch 2, worin der behandelte Kraftzellstoff hergestellt wird aus mindestens einer Weichholzbaumspezies, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus: Tanne, Kiefer, Fichte, Lärche, Zeder und Hemlock.

4. Zellstoff nach Anspruch 2, worin der behandelte Kraftzellstoff hergestellt wird aus mindestens einer Hartholzbaumspezies, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus: Akazie, Erle, Espe, Eiche, Gummi- oder Harz-liefernde Baumarten, Eukalyptus, Pappel, Gmelina und Ahorn.

5. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff umfasst: Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ungefähr 300 bis ungefähr 1100 und von 7 Gew.-% bis ungefähr 30 Gew.-% Hemicellulose.

6. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff umfasst: Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ungefähr 300 bis ungefähr 1100 und von ungefähr 7 Gew.-% bis ungefähr 20 Gew.-% Hemicellulose.

7. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff umfasst: Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ungefähr 400 bis ungefähr 700 und von ungefähr 10 Gew.-% bis ungefähr 17 Gew.-% Hemicellulose,

8. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der Verteilung der D.P. (Polymerisationsgrad)-Werte der behandelten Kraftzellstoff-Cellulose unimodal ist,

9. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff eine Kupferzahl von weniger als ungefähr 1,1 aufweist,

10. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff eine Kupferzahl von weniger als ungefähr 0,7 aufweist,

11. Zellstoff nach Anspruch 1, worin die Kappa-Zahl des behandelten Kraftzellstoffes weniger als 1,0 beträgt,

12. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff einen Carbonylgehalt von weniger als 120  $\mu\text{mol/g}$  aufweist.

13. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff einen Carboxylgehalt von weniger als 120  $\mu\text{mol/g}$  aufweist,

14. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff einen Gesamtübergangsmetallgehalt von weniger als 20 ppm aufweist,

15. Zellstoff nach Anspruch 14, worin der Gesamtübergangsmetallgehalt weniger als 5 ppm beträgt,

16. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff einen Eisengehalt von weniger als 4 ppm aufweist,

17. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff einen Kupfergehalt von weniger als 1,0 ppm aufweist,

18. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff fähig ist, vollständig in NMMO in weniger als ungefähr 20 Minuten unter Verwendung des Auflösungsverfahrens, wie in Beispiel 6 angegeben, gelöst zu werden.

19. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der behandelte Kraftzellstoff einen längengewichteten Prozentsatz von Fasern einer Länge von weniger als 0,2 mm von weniger als 4% aufweist.

20. Zellstoff nach Anspruch 1, worin der Siliziumdioxidgehalt weniger als 40 ppm beträgt.

21. Zellstoff nach Anspruch 1, der in einer Form vorliegt, die zur Lagerung oder zum Transport geeignet ist.

22. Zellstoff nach Anspruch 21, worin der genannte Zellstoff in einer Form vorliegt, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus; einer Schicht, einer Walze und einem Ballen.

23. Zellstoff nach Anspruch 22, worin der genannte Zellstoff in der Form einer Schicht mit einem Mullen-Berst-Index von weniger als ungefähr 2,0 kN/g vorliegt.

24. Zellstoff nach Anspruch 23, worin der Mullen-Berst-Index weniger als ungefähr 1,2 kN/g beträgt.

25. Zellstoff nach Anspruch 24, worin der genannte Zellstoff einen Tear-Index von weniger als 4 mNm<sup>2</sup>/g aufweist.

26. Zellstoff nach Anspruch 1, der weiterhin aufweist;

- (d) eine Kappa-Zahl von weniger als 2; und
- (e) die genannte Cellulose mit einzelnen D.P.-Werten, die unimodal verteilt sind.

27. Zellstoff nach Anspruch 1, der weiterhin aufweist;

- (d) eine Kappa-Zahl von weniger als 2; und
- (e) eine Kupferzahl von weniger als 0,7,

28. Zellstoff nach Anspruch 1, der weiterhin aufweist;

- (d) eine Kappa-Zahl von weniger als 2;
- (e) einen Eisengehalt von weniger als 4 ppm; und
- (f) einen Kupfergehalt von weniger als 1,0 ppm,

29. Zellstoff nach Anspruch 1, der weiterhin aufweist; (d) einen Ligningehalt von ungefähr 0,1 Gew.-%,

30. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung zur Umwandlung in Lyocell-Fasern, worin das genannte Verfahren umfasst:

- (a) Inkontaktbringen von Zellstoff, der Cellulose und Hemicellulose umfasst, mit einer Menge eines Reagens, ausreichend um den durchschnittlichen Polymerisationsgrad der Cellulose auf einen Bereich von ungefähr 200 bis ungefähr 1100 zu reduzieren, ohne den Hemicellulosegehalt des Zellstoffs auf weniger als 7 Gew.-% zu reduzieren, und
- (b) Reduzieren der Kupferzahl des gemäß Schritt (a) behandelten Zellstoffs auf einen Wert von weniger als ungefähr 2,0.

31. Verfahren nach Anspruch 30, worin das genannte Reagens mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe umfasst, die besteht aus; Säure, Dampf, einer Kombination von mindestens einem Übergangsmetall und einer Persäure und einer Kombination von Eisen(II)-sulfat und Wasserstoffperoxid.

32. Verfahren nach Anspruch 31, worin das genannte Reagens eine Säure ist,

33. Verfahren nach Anspruch 32, worin die genannte Säure in einer Menge von ungefähr 0,1 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% in ihrer wässrigen Lösung verwendet wird, und der genannte Zellstoff in Kontakt gebracht wird mit der Säure für einen Zeitraum von ungefähr 2 Minuten bis ungefähr 5 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 20°C bis ungefähr 180°C.

34. Verfahren nach Anspruch 31, worin das genannte Reagens Dampf ist.

35. Verfahren nach Anspruch 34, worin der genannte Dampf bei einer Temperatur von ungefähr 120 bis ungefähr 260°C bei einem Druck von ungefähr 150 psi bis ungefähr 750 psi verwendet wird und der genannte Zellstoff mit dem genannten Dampf für einen Zeitraum von ungefähr 0,5 Minuten bis ungefähr 10 Minuten in Kontakt gebracht wird,

36. Verfahren nach Anspruch 31, worin das genannte Reagens eine Kombination von mindestens einem Übergangsmetall und einer Persäure ist.

37. Verfahren nach Anspruch 36, worin das genannte Übergangsmetall in einer Konzentration von ungefähr 5 ppm bis ungefähr 50 ppm vorhanden ist, die genannte Persäure in einer Konzentration von ungefähr 5 mmol/Liter bis ungefähr 200 mmol/Liter vorhanden ist und der genannte Zellstoff mit der genannten Kombination für einen Zeitraum von ungefähr 0,2 Stunden bis ungefähr 3,0 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr

40°C bis ungefähr 100°C in Kontakt gebracht wird.

38. Verfahren nach Anspruch 31, worin das genannte Reagens eine Kombination von Dampf und mindestens einer Säure ist,

39. Verfahren nach Anspruch 30, worin das genannte Reagens ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus: alkalischem Natriumhypochlorit und alkalischem Chlordioxid,

40. Verfahren nach Anspruch 30, worin die Kupferzahl reduziert wird durch Inkontaktbringen des Zellstoffs, der gemäß Schritt (a) behandelt wurde, mit einer effektiven Menge von Natriumborhydrid.

41. Verfahren nach Anspruch 30, worin die Kupferzahl reduziert wird durch Inkontaktbringen des Zellstoffs, der gemäß Schritt (a) behandelt wurde, mit einer effektiven Menge mindestens eines Bleichmittels ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus: Natriumhypochlorit, Chlordioxid, Peroxiden, Persäuren und Natriumhydroxid.

42. sVerfahren nach Anspruch 30, das weiterhin umfasst: (c) Bilden von Fasern aus dem Zellstoff, der gemäß Schritten (a) und (b) behandelt wurde.

43. Verfahren nach Anspruch 42, worin die Fasern durch Spun-Bonding gebildet werden.

44. Verfahren nach Anspruch 42, worin die Fasern durch Schmelzblasen gebildet werden.

45. Verfahren nach Anspruch 42, worin die Fasern durch Zentrifugalspinnen gebildet werden,

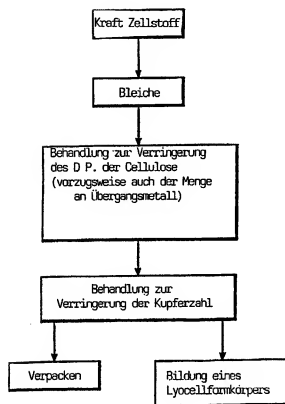
46. Verfahren nach Anspruch 42, worin die Fasern durch ein Trockenstrahl-/Feucht-Verfahren gebildet werden.

47. Verfahren nach Anspruch 42, worin die Kupferzahl reduziert wird durch Inkontaktbringen des Zellstoffs, behandelt gemäß Schritt (a), mit einer effektiven Menge von Natriumborhydrid.

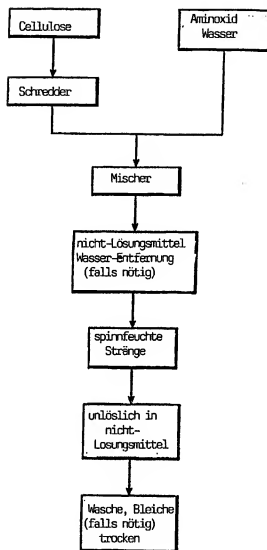
48. Verfahren nach Anspruch 42, worin die Kupferzahl reduziert wird durch Inkontaktbringen des Zellstoffs, behandelt gemäß Schritt (a), mit einer effektiven Menge mindestens eines Bleichmittels ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus: Natriumhypochlorit, Chlordioxid, Peroxiden, Persäuren und Natriumhydroxid.

Es folgen 17 Blatt Zeichnungen

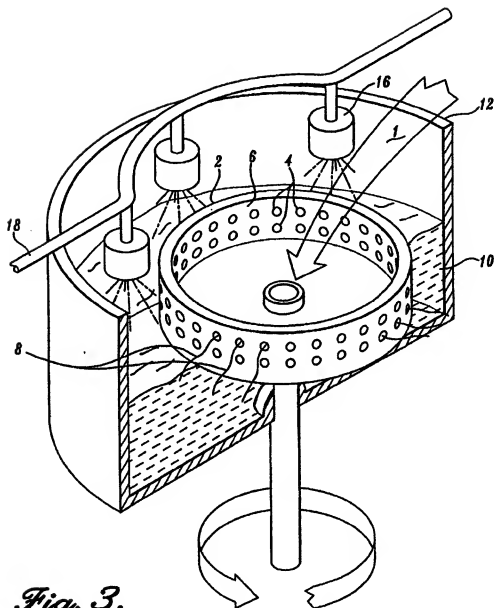
Anhängende Zeichnungen



*Fig. 1.*

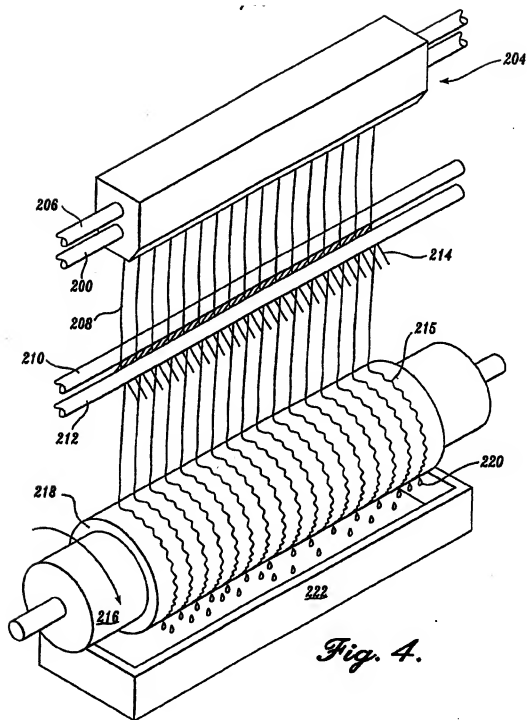


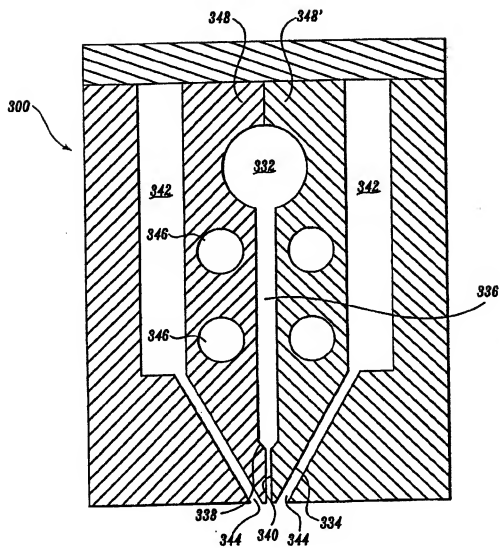
*Fig. 2.*



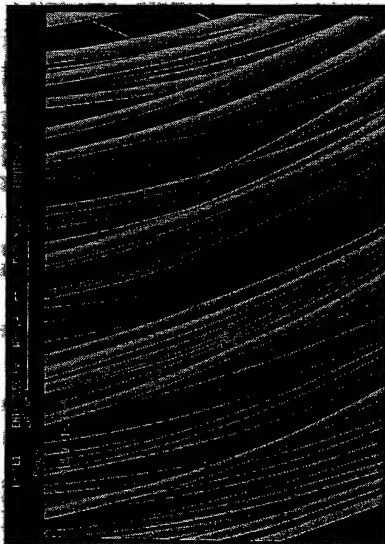
*Fig. 3.*



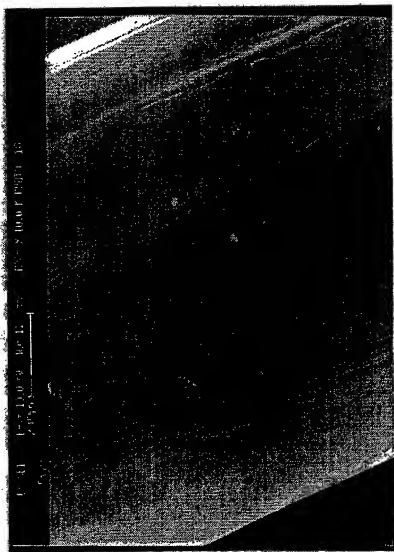


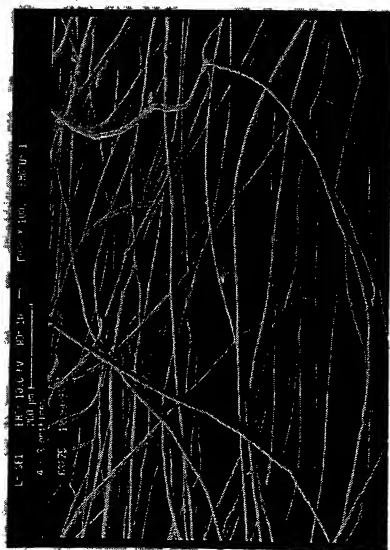


*Fig. 5.*

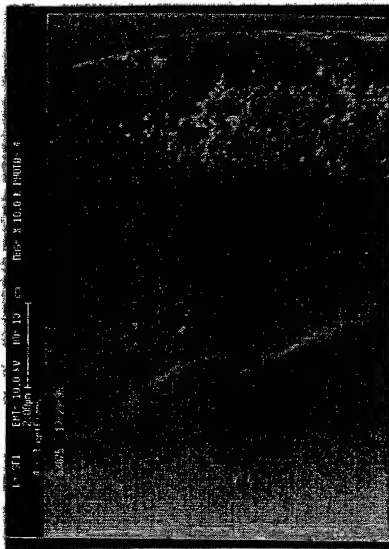


*Fig. 6.*

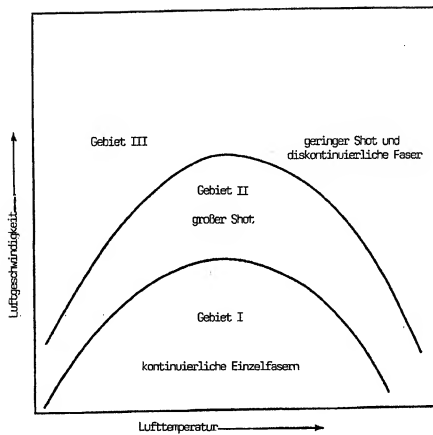




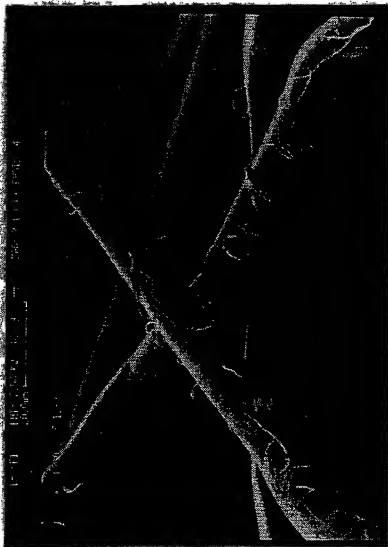
*Fig. 8.*



*Fig. 9.*

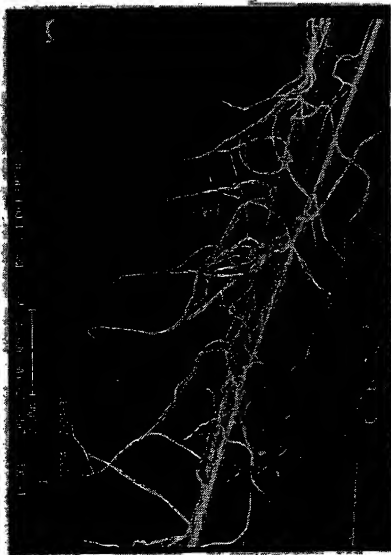


*Fig. 10.*



*Fig. 11.*



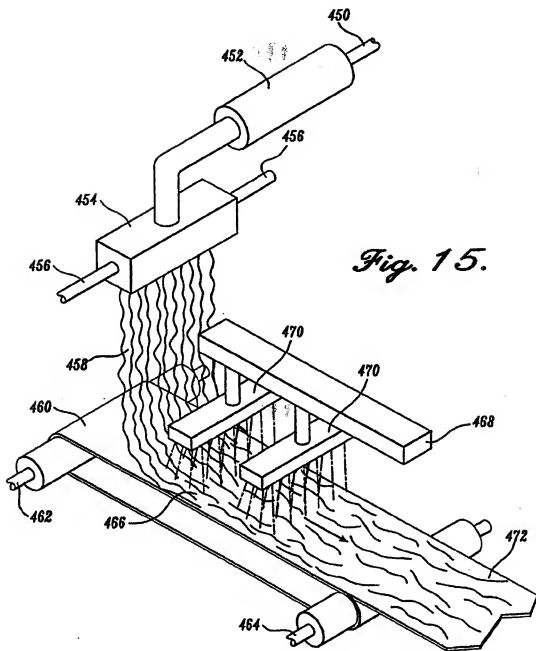


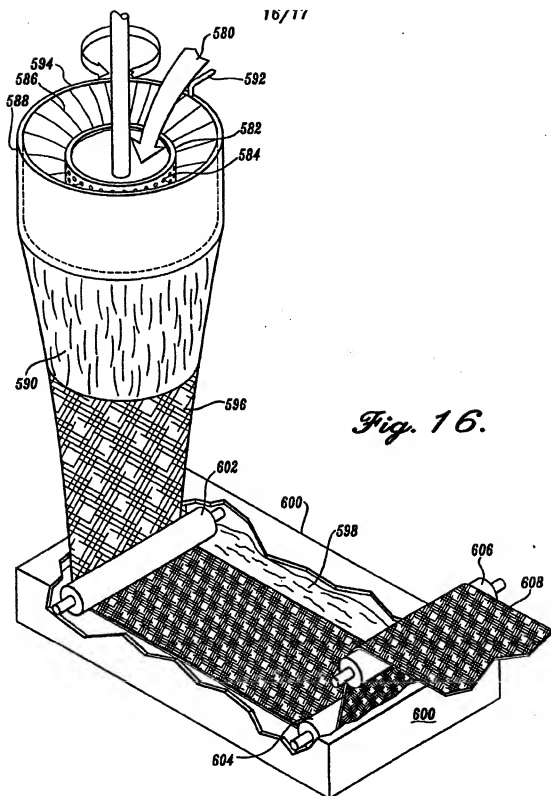
*Fig. 12.*

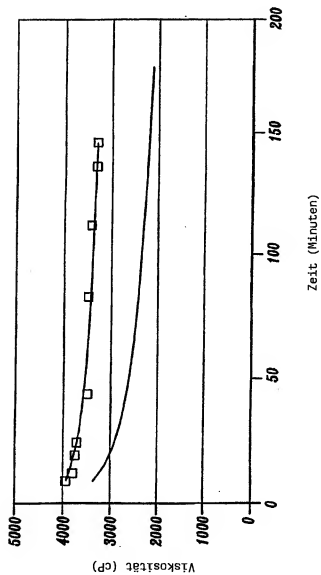




*Fig. 14.*







*Fig. 17.*